



**Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej imienia Profesora  
Ignacego Mościckiego, Zakład Technologii Chemicznej i Elektrochemii, Zespół**

E-mail: Urszula.Domanska-Zelazna@IChP.pl ; E-mail: [Ula@ch.pw.edu.pl](mailto:Ula@ch.pw.edu.pl)

+48 605213136

+48 22 568 2063

**Syntezy Organicznej i Procesów Rozdziału, BS-1, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa**

**Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna**

Warszawa, dn. 9 Listopada 2021 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamila Ciarki na temat  
„Modernizacja pracującej technologii produkcji chelatu  
mikroelementowego Fe(III)HBED i jej wdrożenie”**

Przedstawioną mi pracę doktorską zrealizowano w ramach programu pt. „Doktorat wdrożeniowy” MNiSW nr 57/DW/2017/01/1 w latach 2017-2021. Badania zostały sfinansowane przez Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB Sp. z o.o. Sp. jawna w Poznaniu.

Praca doktorska Pana mgr inż. Kamila Ciarki jest następną w serii obszernych badań nad zastosowaniami technologicznym badań naukowych, prowadzonych pod kierunkiem Prof. dr hab. Juliusza Pernaka od wielu lat.

Celem recenzowanej pracy było opracowanie syntezy i modernizacja technologii produkcji Fe(III)HBED, chelatu stosowanego w technologii PPC ADOB w uzupełnieniu niedoborów żelaza u roślin. Należało wykorzystać powszechnie dostępne surowce, których użycie będzie korzystniejsze pod względem ekologicznym, ekonomicznym i technologicznym.

Podstawą była synteza czynnika chelatującego, kwasu *N,N'*-bis(2-hydroksybenzyl)etylenodiamino-*N,N'*-dioctowego, (HBED) nową metodą w wodzie jako rozpuszczalnik, z optymalizacją sprawdzonej ścieżki syntezy (DoE) z wysoką wydajnością. W dalszej kolejności zweryfikowano reakcję chelatacji żelaza, izolacji chelatu i porównanie do związku produkowanego w PPC ADOB. W drugiej części-technologicznej opracowano projekt procesowy w istniejącej aparaturze w skali technicznej. Opracowano schemat ideowy procesu, opis poszczególnych aparatów,

biorących udział w procesie, dobór surowców, czystości, formy dostawy, sposobu magazynowania. Wykonano harmonogram pracy aparatury, schemat technologiczny, charakterystykę mediów technologicznych, bilans masowy i energetyczny procesu. Ostatecznie zaplanowano porównanie nowego produktu z testów pilotażowych z chelatem produkowanym dotychczas, jak również opracowanie karty charakterystyki nowego produktu wraz ze specyfikacją.

Praca doktorska zawiera część teoretyczną, opisową z wnikliwym przeglądem literatury w dziedzinie rodzajów czynników chelatujących żelazo, stosowanych w rolnictwie, opisem rodzaju ligandów tworzących chelaty z Fe(III) i ich reakcji otrzymywania w literaturze światowej, stabilności w zależności od pH oraz ich zastosowań; szczegółowo omówiono metody otrzymywania czynnika chelatującego HBED (27 stron), cel pracy (1 strona), omówienie metod laboratoryjnych (51 stron), omówienie wyników technologicznych (30 stron), podsumowanie, wnioski i ocena przedmiotu rozprawy w zakresie możliwości wdrożenia (4 strony), streszczenie (2 strony) oraz bibliografię, zawierającą 72 pozycje. Praca jest napisana bardzo starannie, ma ładną szatę graficzną (rysunki, wykresy) i wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń.

Opis części laboratoryjnej zawiera siedem podrozdziałów:

- ✓ Opis europejskiego zgłoszenia patentowego nowej metody otrzymywania czynnika chelatującego HBED oraz sposobu otrzymywania chelatu z żelazem Fe(III)HBED.
- ✓ Charakterystykę stosowanych odczynników; opis syntez w dwu etapach reakcję glicyny z aldehydem salicylowym i katalityczną redukcję powstałej iminy wodorem. Określono czas, temperaturę reakcji, ciśnienie wodoru, ilość katalizatora i rozpuszczalnika, metodę identyfikacji produktu.  
Opisano zastosowaną metodę otrzymywania HBED, optymalizację metody, czas, temperaturę, metodę oczyszczania produktu.
- ✓ Opisano materiały i metody analityczne: HPLC do oznaczania aldehydu salicylowego, 2-HBGly i HBED w procesach, HPLC do oznaczania stężenia żelaza chelatowanego w produkcie finalnym, metodę ICP-OES do oznaczania stężenia mikroelementów w gotowym produkcie i wiele innych. Opisano dokładne procedury otrzymywania poszczególnych związków, ich izolacji z roztworów. Opisano reaktor ciśnieniowy o pojemności 1000 mL (w PPC ADOB).
- ✓ Opisano metodę otrzymywania 2-HBGly, jej optymalizację i katalityczną redukcję wodorem; opisano komplikacje z oznaczeniami HPLC, podano optymalizacyjne

równanie zależności wydajności od stosunku molowego NaOH/Gly i ilości rozpuszczalników-uzyskano diagram z którego wynikały warunki procesu do uzyskania 95-100% wydajności. W podobny sposób zoptymalizowano reakcje redukcji-wpływu ciśnienia wodoru, ilości katalizatora, temperatury reakcji oraz czasu reakcji. Tu również otrzymano parametry do uzyskania wydajności 90-100%.

- ✓ Opisano charakterystykę katalizatora (pallad na węglu aktywnym, 5%) i możliwość ponownego stosowania do dalszych reakcji. Niestety wydajność (ilość palladu) malała nawet o 30% w kolejnym etapie syntezy. Opisano czystość - HNMR, temperaturę topnienia, analizę elementarną N-(2hydroksybenzylo)glicyny. Opisano produkty uboczne.
- ✓ Opisano optymalizację reakcji alkilowania pod względem ilości odczynników, temperatury reakcji i czasu reakcji w dwu etapach. Uzyskano odpowiednie równania i wykresy zależności poszczególnych czynników. Opracowano możliwość zawracania EDC (1,2-dichloroetan). Omówiono analizy produktów głównych i ubocznych. Opisano proces oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej z nieprzereagowanego EDC. Opracowano wydajność ekstrakcji przy użyciu różnych rozpuszczalników. Wybrano octan izobutyłu i stosowano do 15 cykli ekstrakcji w celu podwyższenia wydajności ekstrakcji.
- ✓ Opisano proces chelatacji żelaza bezpośrednio na rafinacie bez konieczności izolacji HBED. Chelat posiada 6 wiązań koordynacyjnych. Szukano źródła żelaza spośród 4 soli nieorganicznych (chlorki, siarczany). Podkreślono jak ważne jest stężenie czynnika chelatującego. Ostatecznie opisano szczegółowo właściwości mikroelementowego chelatu Fe(III)HBED. Porównano z otrzymywanym na hali produkcyjnej - wykazano tą samą zawartość żelaza, kolor i ilość substancji nierozpuszczalnych w wodzie. Zbadano wpływ podwyższania skali procesu aż do technicznej (6 m<sup>3</sup>) i nie stwierdzono wpływu skali na wydajność. Podobne wnioski wysunięto z procesu alkilowania i chelatowania.

W części technologicznej omówiono konieczne zmiany na istniejącej instalacji produkcji chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED w zakładzie PPC ADOB w Poznaniu. Zakład pracuje w sposób ciągły 24 h na dobę przez 300 dni w roku z wydajnością 350 ton/rok. Przedstawiono schemat ideowy produkcji i omówiono poszczególne etapy-etap pierwszy = kondensacja i redukcja, etap drugi = alkilowanie, ekstrakcja i regeneracja EDC, etap trzeci = chelatacja i izolacja produktu (bez zmian).

Opisano szczegółowo rodzaj zbiorników, pomp, reaktorów, metody dostarczania wodoru, warunki czasu, temperatury i ciśnienia krok po kroku w produkcji. Na zakończenie opisu przedstawiono szczegółowy schemat instalacji produkcji. Następnie szczegółowo opisano każdy z użytych aparatów.

Następnie wykonano bilans masowy w przeliczeniu na 1000 kg gotowego produktu. Wykazano poprawę w ilości zawracanego EDC regenerowanego. Następnie opisano harmonogram działania aparatury podając czasy trwania poszczególnych procesów. Następnie wymieniono udziały procentowe poszczególnych etapów produkcji w bilansie energetycznym. W kolejnej części pracy podano charakterystykę produktu końcowego oraz surowców, odpadów, katalizatora, wodoru i innych odczynników. Opisano kontrolę jakości substratów i produktów.

W podsumowaniu i wnioskach podkreślono najważniejsze etapy pracy. Głównym osiągnięciem jest opracowanie nowej metody syntezy czynnika chelatującego HBED oraz otrzymania na tej podstawie chelatu żelaza Fe(III)HBED. Jest to przedmiotem europejskiego zgłoszenia patentowego (nr EP20461587.6). Podsumowano prace laboratoryjne nad optymalizacją reakcji glicyny z aldehydem salicylowym, czas reakcji, temperaturę, ilość katalizatora, ciśnienie wodoru, ilość NaOH i wody. Opracowano laboratoryjnie optymalizację reakcji *N*-(2-hydroksybenzylo)glicyny z 1,2-dichloroetanem. Opracowano nową metodę oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej, polegającej na rozdzieleniu faz-wodnej (z produktem) i organicznej (z nieprzereagowanym substratem). Dobrano rozpuszczalnik (octan izobutyli) do ekstrakcji resztkowego EDC. Opracowano źródło żelaza (FeCl<sub>2</sub>) oraz sposób prowadzenia chelatacji. Opracowano nową technologię otrzymywania HBED stosując jako rozpuszczalnik wodę. Opracowano zmodernizowaną technologię w nowych/starych aparatach produkcyjnych. Przedstawiono charakterystykę reaktorów technologicznych oraz metody ich kontroli analitycznej. Przedstawiono schemat technologiczny instalacji i bilans energetyczny oraz masowy na 1000 kg produktu. Produkt końcowy spełnił wymagania jakościowe. Nowa metoda pozwala na uniknięcie użycia toksycznych substancji (fenolu i formaldehydu) i poprawia sposób oczyszczania mieszaniny z pozostałości EDC. Ograniczono ilość zużywanego katalizatora poprzez wyeliminowanie użycia kwasu glioksalowego. Uproszczono również proces uzyskiwania HBED. Praca przedstawia wysokie prawdopodobieństwo wdrożenia do produkcji przedmiotu rozprawy.

Niniejszy tekst uzupełniony jest aneksem wykazu metod analitycznych oraz załącznikiem w formie wykazu patentów polskich (2), zgłoszenia patentowego europejskiego (1) zgłoszeń patentowych polskich (2), publikacji (2) i prezentacji konferencyjnych, ustnych (4) posterów (14).

Praca jest obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: opracowanie i wykonanie nowych syntez, wyniki badań eksperymentalnych czystości i właściwości fizykochemicznych substratów i produktów i dyskusję wyników. Praca napisana jest poprawnym językiem z dobrą korektą. Nie mam uwag merytorycznych do pracy.

Autor wykazuje się dużą systematycznością i dokładnością w opisach i cytowaniach literatury. Wykazuje dużą dojrzałość badawczą i znajomość syntezy organicznej.

Do najważniejszych jak się wydaje sukcesów pracy należy uzyskanie czystego, nowego produktu z dużą wydajnością z wody i określenie wielu parametrów technologicznych produkcji. Dokonano ogromnej ilości całościowych badań, co pozwoliło na pełną charakterystykę nowego procesu.

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne, objęte europejskim zgłoszeniem patentowym. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w dziedzinie otrzymywania HBED i chelatu żelaza. Wreszcie praca opracowała nową technologię, która może być wdrożona w przedsiębiorstwie Produkcyjno-Consultingowym ADOB Sp. z o.o. Sp. jawna, największym producencie nawozów dolistnych w Polsce. Praca jest ambitna i solidnie wykonana.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o dopuszczenie tej pracy do publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Julia Dwan... Felaw'.