

Prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
Wydział Energetyki i Paliw  
Katedra Energetyki Wodorowej  
e-mail: [biega@agh.edu.pl](mailto:biega@agh.edu.pl)

Kraków, 28.08.2023 r.

## **Recenzja**

rozprawy doktorskiej mgr inż. **Andrzeja Arona NASTAŁY**

pt.: „*Opracowanie metody otrzymywania 2,4,6-trinitrotoluenu o zmniejszonej zawartości niesymetrycznych izomerów*”

Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Paweł Maksimowski, prof. PW.

### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Podstawą opracowania recenzji jest Pismo Pana Prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna*, z dnia 22 czerwca 2023 roku, dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy.

### **2. Celowość podjęcia tematu**

Podjęcie tematu „Opracowanie metody otrzymywania 2,4,6-trinitrotoluenu o zmniejszonej zawartości niesymetrycznych izomerów” jest ważne, aktualne i celowe z użytecznego punktu widzenia – wymagania ochrony środowiska.

W procesie nitrowania toluenu metodą tradycyjną (trójstopniowy proces mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI)), na jednym z etapów, powstają niesymetryczne trinitrotolueny, których usuwanie w procesie siarczynowania obciąża środowisko pojawiającymi się czerwonymi wodami (toksyczne i trudne w utylizacji ścieki).

Opracowanie metody pozwalającej na wyeliminowanie tego zjawiska, spełnia wymagania ochrony środowiska, zwłaszcza że w ostatnim czasie miały miejsce pożary z udziałem czerwonych wód. Jest to również potwierdzenie aktualności podjętej tematyki.

Doktorant wprowadził, we wstępie, do tematu rozprawy i przedstawił motywację podjęcia badań tzn. analizując stosowany sposób nitrowania toluenu poprzez wytworzenie na pierwszym etapie ugrupowania meta-, zwrócił uwagę na tworzone w dalszych etapach niepożądane niesymetryczne izomery, których usuwanie generuje wspomniane odpady.

Zauważył znaczenie opracowania nowej metody, która spełniając niektóre postulaty zielonej chemii (np. „mniej odpadów”, „lepiej zapobiegać powstawaniu odpadu, niż go później utylizować”) zagwarantuje jednocześnie działania zgodne z ochroną środowiska.

Takie możliwości, zdaniem Doktoranta, zapewnia wytwarzanie trinitrotoluenu (trotylu – TNT) w sposób eliminujący powstawanie czerwonych wód (trudnych w degradacji), o których dane literaturowe są obszerne, ale brak jest satysfakcjonującej metody ich utylizacji.

Doktorant sformułował problem badawczy i naświetlił cel rozprawy.

Głównym celem było rozwiązanie problemu czerwonych wód powstających przy produkcji trotylu poprzez opracowanie takiej metody nitrowania, gdzie nie będą powstawały niesymetryczne trinitrotolueny albo będzie ich powstawać znacznie mniej, co jednocześnie wyeliminuje problem ich usuwania. Jako rozwiązanie zaproponowano selektywne nitrowanie toluenu na pierwszym etapie w celu wyeliminowania lub ograniczenia ilości tworzenia izomeru meta.

Otrzymanie trotylu we wspomniany sposób stanowiło dla Doktoranta wyzwanie do przeprowadzenia wielu badań a przede wszystkim określenia wpływu różnych czynników na proces nitrowania.

Przeprowadzono wiele czaso- i pracochłonnych reakcji:

- wytwarzania reagentów w warunkach laboratoryjnych:
  - kwasu azotowego(V) o stężeniu 100%,
  - tlenku azotu(IV),
  - tlenku azotu(V): z tlenku azotu(IV), w reakcji z użyciem tlenku fosforu(V), zaabsorbowanego w nośniku,
  - tlenku molibdenu(VI),
  - kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 99%,
  - osuszania rozpuszczalników użytych do reakcji z udziałem tlenku azotu(V).
- otrzymywania katalizatorów:
  - katalizatory według opisu literaturowego: siarczanowana krzemionka, sulfonowana krzemionka, MCM-41, BS/MCM-41, 20% MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, bentonit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, katalizator chromowo-glinowy CrAl, sulfonowany bentonit (BSA), katalizator wolframowo-sulfonowy (TSA), katalizator molibdenowo sulfonowy (MSA), LiNbMoO<sub>6</sub>, HNbMoO<sub>6</sub>, katalizator renowy, katalizator WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> zol-żel,
  - pozostałe katalizatory: bentonit wapniowy, sita molekularne (suszone w 120°C, jeśli miały być katalizatorem; prażone w 250°C, jeśli służyły jako absorbent), katalizatory przygotowane metodą mokrej impregnacji.
- wykonywania analiz: zawartości tlenku azotu(V) w rozpuszczalniku, składu produktów reakcji nitrowania, pojemności sorpcyjnej nośnika, temperatury topnienia.
- sposobów prowadzenia reakcji nitrowania:

- metodą periodyczną (mono-, di- i nitrowanie DNT do TNT): bez dodatku stałego katalizatora, z dodatkiem stałego katalizatora w różnych wariantach,
- metodą ciągłą: z użyciem reaktora zbiornikowego (mononitrowanie), w reaktorze okrągłodennym umieszczonym na łaźni aceton/suchy lód (nitrowanie MNT do DNT), w układzie kaskady (dinitrowanie).

Sprawdzano wpływ temperatury, stosunku molowego użytych reagentów, stężenia czynnika nitrującego oraz czasu prowadzenia reakcji na nitrowanie toluenu różnymi czynnikami nitrującymi. Do planowania eksperymentu w metodzie ciągłej nitrowania zastosowano plan rotabilny z macierzy eksperymentalnej i metodę simpleksów.

Zakres rozprawy przedstawiono w sposób obszerny ale przejrzysty i wyczerpujący.

### **3. Ogólna charakterystyka rozprawy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 225 stron; zawiera 59 rysunków i 115 tabel. W pracy zachowano prawidłowe proporcje między częścią teoretyczną – przeglądem literatury (ok. 1/4 objętości pracy) i częścią eksperymentalną. W bibliografii (192 pozycje) przewagę (ponad 88%) stanowią publikacje obcojęzyczne, z czego około 28% to pozycje literaturowe z ostatnich 10 lat.

### **4. Ocena merytoryczna rozprawy**

#### **Metodyka pracy**

Doktorant, w oparciu o dane literaturowe, przedstawił przemysłowy sposób otrzymywania trotylu, jego oddziaływanie na środowisko, sposoby utylizacji czerwonych wód powstających przy oczyszczaniu produktu i metody wytwarzania, w której nie będzie niesymetrycznych izomerów (bądź będzie ich mniej) – przedmiot niniejszej rozprawy. Zwrócił uwagę na możliwość prowadzenia reakcji w różnych wariantach (użycie katalizatorów, różne środki nitrujące), zastosowania metod periodycznych i ciągłych oraz zapoczątkowanie procesu otrzymywania TNT z orto- lub paranitrotoluenu, co spowoduje powstawanie mniejszej ilości niesymetrycznych izomerów i wyeliminuje problem tworzenia czerwonych wód.

W warunkach laboratoryjnych, przy użyciu typowych zestawów do reakcji otrzymywał reagenty, katalizatory i prowadził reakcje nitrowania toluenu.

W celu identyfikacji produktów nitrowania (zawartość, skład) przeprowadzono analizy instrumentalne w oparciu o metodę:

- Chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową GC-MS (ang. Gas Chromatography – Mass Spectrometry).

Sprzężony system GC-MS wyposażony w chromatograf gazowy GC 7890A oraz detektor VL MSD 5975C produkcji Agilent Technologies.

- Chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym GC-FID (ang. Gas Chromatography – Flame Ionization Detector) firmy PERKIN ELMER (Autosystem XL).
- Spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego protonów ( $^1\text{H}$  NMR) (ang. Nuclear Magnetic Resonance) przy pomocy aparatu Varian Mercury System.

Temperaturę topnienia oznaczano przy pomocy:

- Skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry) przy użyciu aparatu Q2000.

Temperaturę procesu nitrowania toluenu metodą ciągłą mierzono przy użyciu:

- Miernika P700 EX firmy Merzet.

Toluen dozowano przy użyciu pompki rolkowej ZALIMP PP1B-05.

Zastosowano również tradycyjne metody analityczne: miareczkowanie w celu określenia pojemności sorpcyjnej nośnika oraz wizualną ocenę rozpuszczalności próbek w rozpuszczalniku.

Biorąc pod uwagę: dobór tematu, problem badawczy, cel rozprawy jak również zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że:

- rozpatrywany problem stanowi zagadnienie naukowe w dyscyplinie „Inżynieria Chemiczna” – otrzymywanie 2,4,6-trinitrotoluenu o zmniejszonej zawartości niesymetrycznych izomerów lub mniejszej ich ilości a tym samym wyeliminowanie problemu powstawania czerwonych wód,
- cel rozprawy obejmujący rozwiązanie problemu czerwonych wód w procesie nitrowania toluenu poprzez selektywne nitrowanie na pierwszym etapie (wyeliminowanie tworzenia meta-nitrotoluenu) został rozwiązany poprawnie,
- poprawnie dobrano i zastosowano metody badawcze,
- poprawna jest interpretacja uzyskanych wyników – należy podkreślić ogrom pracy włożony przez Doktoranta do licznych syntez, analiz i identyfikacji.

### **Zagadnienia naukowe rozwiązane samodzielnie przez Doktoranta**

Rozdział 2 i 3 z licznymi podrozdziałami i paragrafami to najważniejsza część rozprawy – stanowi rezultat samodzielnej pracy Doktoranta.

Przedstawia wyniki pracy, do których należą:

- opis użytych reagentów i sposobów ich otrzymania w warunkach laboratoryjnych,
- opis przyjętej metodyki oznaczeń oraz sposobów prowadzenia procesu nitrowania,
- badania wpływu różnych czynników na proces nitrowania,
- wykonanie licznych analiz instrumentalnych potwierdzających otrzymanie TNT,
- opracowanie optymalnych warunków w procesie ciągłym dinitrowania toluenu w układzie kaskady i nitrowania dinitrotoluenu do trinitrotoluenu.

Dodatkowym wartościowym elementem pracy jest otrzymanie trotylu, w oparciu o dopracowaną przez Doktoranta metodę – może być bez oczyszczania sprzedawany na rynku.

### **Prawidłowość rozważań, uzyskanych wyników i wniosków**

W pracy został sformułowany problem badawczy i postawiony cel rozprawy.

Został sformułowany następujący cel naukowy pracy – rozwiązanie problemu czerwonych wód powstających przy produkcji trotylu w oparciu o takie nitrowanie toluenu, które nie spowoduje powstawania niesymetrycznych trójnitrotoluenów lub będzie ich powstawało znacznie mniej.

Wybrane metody selektywnego nitrowania toluenu na pierwszym etapie pozwoliły wytworzyć meta-nitrotoluen a dobór warunków prowadzenia procesu oraz analiza danych eksperymentalnych pozwoliły uzyskać wiarygodne wyniki i osiągnąć postawiony cel.

### **Ocena znajomości przedmiotu zagadnienia przez Doktoranta i uwagi krytyczne**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 225 stron. W pracy dokonano szczegółowego przeglądu literatury stanowiącego 64 strony. W bibliografii zawierającej 192 pozycje około 28% stanowią publikacje z ostatnich dziesięciu lat.

Doktorant podkreśla, że opisane w literaturze informacje na temat sposobów utylizacji czerwonych wód (niepożądane odpady ciekłe) powstających w czasie usuwania niesymetrycznych trinitrotoluenów są obszerne. Jednak brak jest satysfakcjonującej metody utylizacji tych odpadów.

Złożoność zagadnień (synteza z użyciem różnych substancji nitrujących oraz zastosowanie różnych wariantów nitrowania) stanowiło wyzwanie do przeprowadzenia licznych badań oraz wypracowania metod analizy wymagało dużej wiedzy Doktoranta.

Doktorant wypracował procedurę badawczą i potwierdził jej przydatność.

## 5. Uwagi dyskusyjne i wątpliwości

Po przeczytaniu ocenianej rozprawy doktorskiej nasuwają mi się uwagi i pytania.

Na str. 46 pracy opisano instalację w USA do produkcji trotylu z orto-nitrotoluenu, która została wstrzymana mimo korzystnych parametrów.

1. Proszę o komentarz – dlaczego wstrzymano produkcję trotylu skoro nowa instalacja nie generuje czerwonych wód?

Na str. 110 pracy, przy opisie nitrowania kwasem azotowym(V) w dichlorometanie, podano, że nie występuje *chaperon effect*.

2. Proszę o wyjaśnienie na czym polega ten efekt w tym przypadku.

Pana praca polegała na opracowaniu syntezy 2,4,6-trinitrotoluenu o zmniejszonej zawartości niesymetrycznych izomerów w celu rozwiązania problemu czerwonych wód. Wiemy, że jest to związane z aspektem środowiskowym. Moje pytania brzmią:

3. Na czym polega proces D10 unieszkodliwiania odpadów tego typu, które powstają w tradycyjnej metodzie nitrowania?

Kolejne pytanie:

4. Jakie zagrożenia dla środowiska stwarza (o ile takie będą) opracowana przez Pana metoda syntezy? Jakie inne rodzaje odpadów powstaną i co z ich utylizacją?

## 6. Uwagi szczegółowe i redakcyjne

Rozprawa została starannie zredagowana przez Doktoranta, ale nie uniknął błędów redakcyjnych:

- str. 19 – (wiersz 13d) jest „... dla trotylu waha...”, powinno być „... dla trotylu waha...”,
- str. 20 – (wiersz 2g) jest „i nie idzie w głąb materiału.”, powinno być „i nie postępuje w głąb materiału.”,
- str. 27 – (wiersz 3g) jest „Ph”, powinno być „pH”,
- str. 32 – (wiersz 13d) jest „Według prac [35,41,42,43] ...”, powinno być „Według prac [35, 41 – 43] ...”,
- str. 33 – (wiersz 12g) jest „... 5,5 ÷ 17,25 MPa<sup>7,34</sup>”, powinno być „... 5,5 ÷ 17,25 MPa [7, 34]”,
- str. 35 – (wiersz 7d) jest „...pracach [52,53,54].”, powinno być „...pracach [52 – 54].”,  
(wiersz 1d) jest „do oczyszczania wód zawierających trotyl w patencie [56].”, powinno być „do oczyszczania wód zawierających trotyl, według patentu [56].”,
- str. 36 – (wiersz 10d) jest „... wysokiemu ciśnieniu (212 atm.)”, powinno być „... wysokiemu ciśnieniu (21,5 MPa).”,
- str. 37 – (wiersz 2d) jest „... utylizacji czerwonych,...”, powinno być „... utylizacji czerwonych wód,...”,
- str. 38 – (wiersz 9d) jest „zaproponowanym materiałem ... zaproponowanym w...”, powinno być „zaproponowanym materiałem ... opisanym w...”,

- str. 43 – (wiersz 2g) jest „... aminowanie i dezaminowanie ...”, powinno być „... aminowanie i deaminowanie ...”,  
(wiersz 2d) jest „... przerobienie..., powinno być „... przekształcenie...”,
- str. 44 – (wiersz 2g, 6g) jest „... przerabianie..., powinno być „... przekształcanie...”,
- str. 47 – (wiersz 3d) jest „... niemożność zastosowania... ”, powinno być „... brak możliwości zastosowania... ”,
- str. 56 – (wiersz 10d) jest „... wiązanie węgiel-heteroatom ...”, powinno być „... wiązanie węgiel-heteroatom ...”,
- str. 72 – (wiersz 10g) jest „W pracy [156] nitrowano toluen ...”, powinno być „W pracy [156] opisano nitrowanie toluenu ...”,
- str. 87 – (wiersz 8d) jest „... i opuszczanie układu.”, powinno być „... i uwalnianie z układu.”,
- str. 92 – (wiersz 2d) jest „... zmykano korkiem... ”, powinno być „... zamykano korkiem... ”,
- str. 94 – (wiersz 10d) jest „Wszystkie próbki oznaczano w powyższy sposób, chyba że napisano inaczej.”, powinno być: np. „Wszystkie próbki oznaczano w powyższy sposób, chyba że opis stanowi inaczej.”,
- str. 96 – (wiersz 4g) jest „...kończono i odczytywano ilość jaka zesła.”, powinno być „... kończono jej dawkowanie i odczytywano wskazania biurety.”,  
(wiersz 10g) jest „Próbkę topiono, a po jej stopnieniu chłodzono do zestalenia...”, powinno być „Próbkę stapiano, chłodzono do zestalenia...”,
- str. 99 – (wiersz 4g) jest „ciśnienie do 300 mbar”, powinno być „ciśnienie do 0,03 MPa”,
- str. 101 – (wiersz 3d); str. 102 – (wiersz 11d, 2d); str. 103 – (wiersz 9d) jest jw.,
- str. 104 – (wiersz 2g, 5g) jest „i brano ... ”, powinno być „i umieszczano ... ”,
- str. 106 – (wiersz 1g) jest „Powinien dawać... ”, powinno być „Powinien zapewniać... ”,
- str. 107 – (wiersz 10g) jest „... odchodzi podczas procesu ... ”, powinno być „... odłącza się podczas procesu... ”,
- str. 113 – (wiersz 3d) jest „... swoje własności”, powinno być „... swoje właściwości”,
- str. 127 – (wiersz 5d) jest „...do badania wzięto...”, powinno być „...do badania użyto...”,
- str. 147 – (wiersz 12g) jest „...funkcji A ...”, powinno być „...funkcji  $b_0$  ...”,
- str. 152 – (wiersz 9d) jest „Do planu wzięto...”, powinno być „Do planu przyjęto...”,
- str. 156 – (wiersz 9g) jest „L”, we wzorze (3.16.) nie ma tego oznaczenia,
- str. 161 – (wiersz 3d) jest „Z”, powinno być „z”,
- str. 162 – (wiersz 13d) jest „P”, powinno być „p”,  
(wiersz 12d) jest „N”, powinno być „n”,
- str. 171 – (wiersz 3g) jest „...nie są w stanie.”, powinno być „...nie wykrywają.”,
- str. 173 – (wiersz 8d) jest „Powinien dawać... ”, powinno być „Powinien zapewniać... ”,

- str. 186 – (wiersz 13g) jest „...postanowiono wziąć...”, powinno być „...postanowiono przyjąć...”,  
(wiersz 4d) jest „...biegł dłużej...”, powinno być „...upływał dłużej...”,
- str. 192 – (wiersz 4g) jest „...spróbować więc reakcji...”, powinno być „...przeprowadzić więc reakcję...”,
- str. 200 – Tabela 3.88. jest „Ciśnienie [mbar]”, powinno być „Ciśnienie [MPa]”,
- str. 202 – Tabela 3.89 (wiersz 4d) jest „...kinoptylolitu...”, powinno być „...klinoptylolitu...”.

Zawarte w recenzji uwagi nie pomniejszają wartości wyników uzyskanych przez Doktoranta i mogą być pomocne w pisaniu dalszych prac naukowych.

## 7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęcie tematu badawczego i założenia rozprawy doktorskiej uważam za celowe, aktualne, prawidłowo uzasadnione i mieszczące się w dyscyplinie Inżynieria chemiczna.

Doktorant wykazuje bardzo dobrą wiedzę na temat wykonywania syntez chemicznych oraz bardzo dobrą znajomość metodyki pomiarowej.

Dowiodł umiejętności samodzielnego formułowania problemów naukowych oraz prowadzenia badań dla ich rozwiązania wraz z analizą i prezentowaniem wyników.

**W moim przekonaniu, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Andrzeja Arona NASTAŁY pt. „Opracowanie metody otrzymywania 2,4,6-trinitritiluenu o zmniejszonej zawartości niesymetrycznych izomerów”, przygotowana pod opieką promotora – dr hab. inż. Pawła Maksimowskiego, profesora Politechniki Warszawskiej, spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim w rozumieniu Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668).**

**Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.**

*J. Bieganski*