

УДК 541.128.13

Н. І. ЛАПИЧАК, В. В. ІВАСІВ, Р. В. НЕБЕСНИЙ, О. О. МАЦЬКІВ, А.-Б. В. ШАТАН

ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ З ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ І ФОРМАЛЬДЕГІДУ В ПРИСУТНОСТІ МЕТАНОЛУ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

Досліджено процес одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти альдольною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом в присутності метанолу у газовій фазі на твердому каталізаторі. Встановлено ефективність каталізатора на основі оксидів бору та фосфору промотованого оксидом цирконію та вплив температури і часу контакту на конверсію пропіонової кислоти, селективність утворення та вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти. Визначено оптимальні умови (температура та час контакту) перебігу процесу газозфазної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу. Результати досліджень можуть бути використанні для розробки нового технологічного процесу.

Ключові слова: метилметакрилат, метакрилова кислота, альдольна конденсація, каталізатор, акрилатні мономери, метилпропіонат, пропіонова кислота, формальдегід.

Исследован процесс получения метилметакрилата и метакриловой кислоты альдольной конденсацией пропионовой кислоты с формальдегидом в присутствии метанола в газовой фазе на твердом катализаторе. Установлено эффективность катализатора на основе оксидов бора и фосфора промотированного оксидом циркония и влияние температуры и времени контакта на конверсию пропионовой кислоты, селективность образования и выход метилметакрилата и метакриловой кислоты. Определены оптимальные условия (температура и время контакта) течения процесса газозфазной конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом в присутствии метанола. Результаты исследований могут быть использованы для разработки нового технологического процесса.

Ключевые слова: метилметакрилат, метакриловая кислота, альдольная конденсация, катализатор, акрилатные мономеры, метилпропионат, пропионовая кислота, формальдегид.

The article dedicated to the synthesis of acrylate monomers – methyl methacrylate and methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde in the presence of methanol in the gas phase on catalyst promoted by zirconium oxide. It was found that compared to earlier research using only propionic acid and formaldehyde, three important products – methyl methacrylate, methacrylic acid, methyl propionate – can be obtained simultaneously at equimolar ratio of reactants.

In result of the research the effect of temperature and residence time on selectivity and yield of acrylic monomers was determined. The optimum conditions of the process were selected to be temperature 653 K and residence time 12 sec. Under these conditions, the total yield of the target products methyl methacrylate and methacrylic acid 27.6 % was obtained at the selectivity of their formation 49.7 %. Also non-target but valuable product methyl propionate was obtained with yield 5 %.

As scientific innovation it was proposed to combine the two stages of condensation and esterification by implementing the process of aldol condensation of propionic acid with formaldehyde in the presence of methanol, which will significantly simplify the hardware design and reduce number of stages for production of methyl methacrylate and methacrylic acid from ethylene.

The practical significance of the results is that it can be used to create a new joint process to obtain methyl methacrylate and methacrylic acid.

Keywords: methyl methacrylate, methacrylic acid, aldol condensation, catalyst acrylate monomers, methylpropionate, propionic acid, formaldehyde.

Вступ. Доступною сировиною в промисловості органічного синтезу є етилен, світове річне виробництво якого, станом на 2016 рік, становить понад 160 млн. т. З етилену синтезують широкий ряд важливих продуктів таких як: етилен оксид, етанол, поліетилен, полівінілхлорид, метил хлороформ, трихлоретилен, етилбензен, пропіонової альдегід та ін. Зокрема його використовують і для одержання пропіонової кислоти, яка може бути використана для виробництва акрилатів – метилметакрилату (ММА) і метакрилової кислоти (МАК), що є одними з дуже цінних мономерів органічного синтезу [1, 2].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. На даний час у промисловості реалізовано чотиристадійний метод виробництва ММА з етилену, на першій стадії якого карбонілюванням етилену одержують пропіонової альдегід, який методом альдольної конденсації з формальдегідом (ФА) перетворюють у метакролеїн; метакролеїн в подальшому окислюють в МАК, яка подається на стадію естерифікації до ММА.

Перспективним є процес одержання ММА з етилену, на першій стадії якого методом гідрокарбонілювання одержують пропіонової кислоту (ПК), з якої методом альдольної конденсації з ФА одержують МАК, останню подають на стадію естерифікації з метанолом у кінцевий продукт ММА.

На нашу думку, реалізація процесу конденсації ПК з ФА в присутності метанолу дасть змогу

об'єднати дві стадії альдольної конденсації і естерифікації в одну, що у свою чергу значно спростить промисловий процес. Впровадження даного процесу викликає значну зацікавленість, проте існує ряд причин, що зумовлюють неможливість його промислової реалізації. Відомі на сьогодні каталізатори процесу конденсації ПК з ФА в присутності метанолу не можуть забезпечити високого виходу цільового продукту [3,4], що пов'язано з низькою конверсією вихідних реагентів або низькою селективністю утворення цільових продуктів. Також, існуючі каталізатори здатні забезпечити високу селективність [5] і вихід цільових продуктів лише при значних надлишках ПК і метанолу [6], що зумовлює необхідність в постійній рециркуляції великої кількості непрореагованих речовин і як наслідок спричиняє зниження економічної ефективності виробництва. Також надлишок вихідного реагенту, такого як пропіонової кислота, буде призводити до збільшення перебігу побічних реакцій з утворенням нецільових продуктів.

З попередніх досліджень було встановлено, що використання в якості каталізатора суміші оксидів $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ нанесених на силікагель є ефективним каталізатором альдольної конденсації ПК і ФА [7, 8].

З літературних даних відомо, що для процесів конденсації естерів насичених карбонових кислот (наприклад, метилацетату та метилпропіонату) [7] переважно використовують катализатори основного типу, а саме оксиди лужних та лужноземельних металів, нанесені на силікагель; у процесах конденсації оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом ефективними є катализатори кислотного типу [9, 10], зокрема, на основі суміші оксидів бору та фосфору, промотовані оксидами перехідних металів, зокрема оксидом цирконію [11]. Враховуючи, що у реакціях естерифікації зазвичай використовуються кислотні катализатори можна очікувати, що катализатор на основі оксидів бору та фосфору промотованого оксидом металу перехідного елементу проявить ефективні каталітичні властивості у процесі суміщеної конденсації та естерифікації ПК з ФА та метанолом.

Мета та завдання досліджень. Метою даної роботи є встановлення ефективності катализатора на основі оксидів бору та фосфору промотованого оксидом цирконію, на каталітичне перетворення ПК з ФА в присутності метанолу в ММА та МАК та визначення оптимальних умов процесу для забезпечення прийнятної конверсії, виходу і селективності утворення цільових продуктів ММА і МАК при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- визначити вплив зміни температури та часу контакту на параметри процесу альдольної конденсації ПК і ФА в присутності метанолу на $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ катализаторі;
- встановити оптимальні умови (температура та час контакту) процесу.

Матеріали та методи досліджень. Для проведення досліджень було приготовано каталітичну систему на основі сумішей оксидів бору та фосфору з оксидом цирконію при співвідношенні компонентів $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2=3:1:0,3$. Причиною вибору такого складу катализатора було те, що за такого співвідношення катализатор проявляє найбільшу ефективність в процесі альдольної конденсації метилпропіонату і формальдегіду, який є дуже схожим [11]. Каталітичні властивості розроблених катализаторів досліджували на проточній установці зі стаціонарним шаром катализатора. Процес здійснювали при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів, зі зміною часу контакту в межах від 2 до 16 с. Інтервалом температур було обрано 563–683К, це обумовлено тим, що при температурі нижче 563К конверсія реагентів є дуже малою, а за температури вище 683 К катализатор втрачає свою стабільність. Продукти реакції аналізували за допомогою газоріднинної хроматографії. Як джерело формальдегіду використовували формалін. Каталітичну систему складу $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ готували методом просочування [10].

Результати досліджень конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в присутності метанолу. Як видно на рис. 1, зі збільшення температури зростає як конверсія ПК, так і селективність утворення МАК, яка утворюється в результаті конденсації ПК з ФА. Також за рахунок естерифікації ПК з метанолом утворюється метилпропіонат (МП), селективність

утворення якого є максимальною при 563 К і з ростом температури знижується. Селективність утворення ММА залишається майже без змін на всьому інтервалі температур. Найвищу конверсію ПК було отримано при часі контакту 12 с і інтервалі температур 653–683 К. Оптимальною температурою можна вважати 653 К, при якій досягається конверсія – 55,4 %, оскільки при 683 К конверсія всього лише на 0,5 % більша, а здійснення процесу при цій температурі потребує вищих енергетичних затрат.

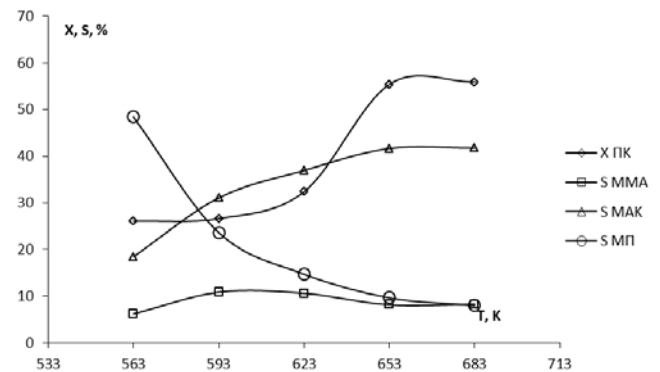


Рис. 1 – Вплив температури на конверсію пропіонової кислоти і селективність утворення продуктів, при часі контакту 12 с.

Залежність (рис. 2) селективності утворення цільових продуктів ММА та МАК від часу контакту в інтервалі температур 563–683 К є екстремальною і має максимум при часі контакту 12 с. Найбільше значення селективності – 50 % досягнуто при температурі 683 К, однак при 653 К селективність є тільки трохи нижчою – 49,7 %, тому ми вважаємо цю температуру оптимальною.

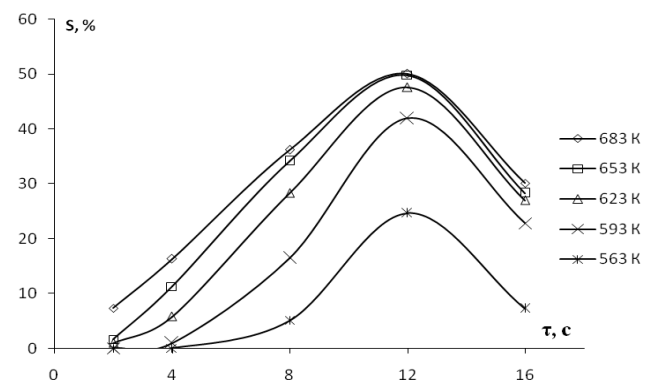


Рис. 2 – Вплив зміни часу контакту на селективність утворення цільових продуктів ММА і МАК, в інтервалі температур 563–683 К.

Також було встановлено залежність виходу цільових продуктів від температури на досліджуваному катализаторі (рис. 3). Найбільше значення сумарного виходу цільових продуктів ММА і МАК одержано при часі контакту 12 с та температурі 653 К і становить 27,6 %. На досліджуваному катализаторі, в умовах перебігу процесу, побічним продуктом є метилпропіонат, котрий можна виділити як товарний продукт вихід якого становить до 10 %.

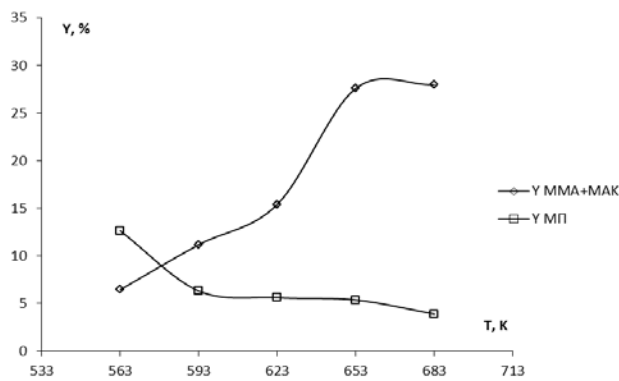


Рис. 3 – Вплив температури на вихід цільових продуктів, час контакту 12 с.

Оптимальними умовами було обрано час контакту 12 с і температура 653 К, при яких було одержано конверсію пропіонової кислоти – 55,4 % і сумарний вихід утворення ММА і МАК – 27,6 %. Якщо використовувати в даному процесі рециркуляцію непрореагованих реагентів, то вихід цільових продуктів складатиме 49,7 %.

Обговорення результатів одержання акрилатних мономерів. Виконані дослідження показали, що розроблена каталітична система $V_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ є ефективною, а процес альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу в газовій фазі є перспективним. Порівняно з дослідженнями проведеними раніше лише з використанням ПК і ФА вдалось досягнути одержання одразу трьох важливих продуктів – метилметакрилату, метакрилової кислоти, метилпропіонату при еквімолярному співвідношенні реагентів. Необхідно відзначити, що ММА може утворюватися як з МАК естерифікацією з метанолом, так і з МП конденсацією з ФА. Вплив зміни часу контакту наступний: зі збільшенням часу контакту до 12 с збільшується конверсія і селективність утворення продуктів, вище 12 с – відбувається зменшення селективності утворення продуктів. Вплив зміни температури: з ростом температури конверсія і селективність зростають у всьому досліджуваному інтервалі.

Оптимальними умовами здійснення процесу було обрано температуру 653 К і час контакту 12 с. За таких умов одержуємо сумарний вихід цільових продуктів ММА і МАК становить – 27,6 % при селективності їх утворення – 49,7 %. Також в обраних за оптимальні умовах вихід не цільового, але важливого продукту метилпропіонату становить – 5 %. Недоліком розробленого каталізатора в даному процесі можна вважати низьку селективність утворення продуктів, тому подальші дослідження будуть спрямовані на її підняття за рахунок зміни співвідношення реагентів, пошуку ще більш ефективних промоторів, можливо використання суміші промоторів. Отримані результати будуть використані для подальшого розроблення і вдосконалення нового технологічного процесу.

Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено, що каталізатор складу $V_2O_3:P_2O_5:ZrO_2=3:1:0,3$ є ефективним у процесі конденсації ПК і ФА в присутності метанолу, а запропонований метод одержання суміші акрилатних мономерів може бути конкурентоспроможним, оскільки виробництво вихідної сировини – етилену існує, зокрема і в Україні.

Встановлено вплив зміни температури і часу контакту на процес одержання акрилатних мономерів.

Обрано оптимальну температуру перебігу процесу та час контакту реакції – 653 К і 12 с відповідно. В цих умовах одержано сумарний вихід цільових продуктів ММА і МАК – 27,6 % при селективності їх утворення 49,7 % та вихід МП становить 5%. Одержані результати будуть використані для подальшого розроблення каталізаторів процесу.

Список літератури:

- (Meth)acrylic coating material and coated material coated with the same [Text] / Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi // Patent JP2009144009 JP, NIS-SHIN STEEL CO LTD. – No JP2007000321315; filing date: 12.12.2007; publication date: 02.07.2009.
- Polymethylmethacrylate bone cement [Text] / Kühn, Klaus-dieter (Marburg, DE), Vogt, Sebastian (Erfurt, DE) // Patent United State 7655706, assignee: Heraeus Kulzer GmhH (Hanau, DE). – No 447807; filing date: 06.06.2006; publication date: 02.02.2010.
- Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts [Text] / Jianren Tai, Robert J. Davis // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 123. – P. 42–49. doi: 10.1016/j.cattod.2007.02.004
- Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives [Text] / Makarand R. Gogate, James J. Spivey, Joseph R. Zoeller // Catalysis Today. – 1997. – Vol. 36. – P. 243–254. doi: 10.1016/s0920-5861(96)00241-6
- Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts [Text] / Mamoru Ai, Hideyuki Fujihashi, Sanae Hosoi, Akiyo Yoshida // Applied Catalysis. – 2003. – Vol. 252. – P. 185–191. doi: 10.1016/s0926-860x(03)00449-6
- Methacrylic acid synthesis. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts [Text] / O. H. Bailey, R. A. Montag, J. S. Yoo // Applied Catalysis A: General. – 1992. – Vol. 88. – P. 163–177.
- Nebesnyi, R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde [Text] / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – No 6/6(66). – С. 40–42. doi: 10.15587/1729-4061.2013.19130
- Небесний, Р. В. Метакриловова кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі [Текст] / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Живневський, З. Г. Піх // Хімічна промисловість України. – 2012. – No 1. – С. 3–6.
- Process for the production of acrylic acid or methacrylic acid [Text] / Niizuma, Hiroshi (Aichi, JP), Miki, Toshiro (Tokyo, JP), Kojima, Shiro (Aichi, JP) and others // Patent United State 4677225, assignee: Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP). – No 736621; filing date: 21.05.1985; publication date: 30.06.1987.
- Condensation of Methyl Propionate with Formaldehyde to Methyl Methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ Catalysts [Text] / S. Ding, L. Wang, R. Y. Yan, Y. Y. Diao, Z. X. Li, S. J. Zhang, S. J. Wang // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 396–398. – P. 719–723. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.719
- Небесна, Ю. В. Дослідження технологічних та кінетичних закономірностей сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах [Текст] / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – No 5, Т. 6 (77). – С. 49–52. doi: 10.15587/1729-4061.2015.51348

Bibliography (transliterated):

1. Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi (2009). (Meth)acrylic coating material and coated material coated with the same. Patent JP2009144009 JP, NIS-SHIN STEEL CO LTD, JP2007000321315; filing date: 12.12.2007; publication date: 02.07.2009.
2. Kühn, Klaus-dieter (Marburg, DE), Vogt, Sebastian (Erfurt, DE) (2010). Polymethylmethacrylate bone cement. Patent United State 7655706, assignee: Heraeus Kulzer GmbH (Hanau, DE), 447807; filing date: 06.06.2006; publication date: 02.02.2010.
3. Jianren Tai, Robert J. Davis (2007). Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts. *Catalysis Today*, 123, 42–49. doi: 10.1016/j.cattod.2007.02.004
4. Makarand R. Gogatea, James J. Spiveya, Joseph R. Zoellerb (1997). Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives. *Catalysis Today*, 36, 243–254. doi: 10.1016/s0920-5861(96)00241-6
5. Mamoru Ai, Hideyuki Fujihashi, Sanae Hosoi, Akiyo Yoshida (2003). Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts. *Applied Catalysis*, 252, 185–191. doi: 10.1016/s0926-860x(03)00449-6
6. Bailey, O. H., Montag, R. A., Yoo, J. S. (1992). Methacrylic acid synthesis. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 88, 163–177.
7. Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Dmytruk, Y., Lapychak, N. (2013). Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/6(66), 40–42. doi: 10.15587/1729-4061.2013.19130
8. Nebesnyi, R. V., Ivasiv, V. V., Zhyznevskiy, V. M., Pikh, Z. H. (2012). Metakrylova kyslota. Oderzhannia kondensatsiieiu propionovoï kyslotoï z formaldehydom u hazovii fazi. *Khimichna promyslovisht Ukrainy*, 1, 3–6.
9. Niizuma, Hiroshi (Aichi, JP), Miki, Toshiro (Tokyo, JP), Kojima, Shiro (Aichi, JP) and others (1987). Process for the production of acrylic acid or methacrylic acid. Patent United State 4677225, assignee: Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP), 736621; filing date: 21.05.1985; publication date: 30.06.1987.
10. S. Ding, L. Wang, R. Y. Yan, Y. Y. Diao, X. X. Li, S. J. Zhang, S. J. Wang (2012). Condensation of Methyl Propionate with Formaldehyde to Methyl Methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ Catalysts. *Advanced Materials Research*, 396–398, 719–723. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.719
11. Nebesna, Yu. V., Ivasiv, V. V., Nebesnyi, R. V. (2015). Doslidzhennia tekhnolohichnykh ta kinetychnykh zakonimirostey sumisnoho oderzhannia metakrylativ na tsyrkoniivmisnykh katalizatorakh. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5, 6 (77), 49–52. doi: 10.15587/1729-4061.2015.51348

Поступила (received) 17.03.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Одержання акрилатних мономерів з пропіонової кислоти і формальдегіду в присутності метанолу в газовій фазі/ Н. І. Лапичак, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, О. О. Мацьків, А.-Б. В. Шатан// Вісник НТУ «ХП». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХП», 2016. – No 17(1189). – С.89–93– Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-5459.

Получение акрилатных мономеров с пропионової кислоти і формальдегіда в присутствии метанола в газовой фазе/ Н. И. Лапичак, В. В. Ивасив, Р. В. Небесный, О. О. Мацьків, А.-Б. В. Шатан// Вісник НТУ «ХП». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХП», 2016. – No 17(1189). – С.89–93. – Бібліогр.: 1 назв. – ISSN 2079-5459.

Obtaining of acrylate monomers from propionic acid and formaldehyde in the presence of methanol in the gas phase/ N. I. Lapychak, V. V. Ivasiv, R. V. Nebesnyi, E. O. Matskiv, A.-B. V. Shatan//Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Mechanical-technological systems and complexes. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – No 17 (1189).– P.89–93. – Bibliogr.: 11. – ISSN 2079-5459.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Лапичак Назарій Ігорович – Аспірант, Кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: glominik@gmail.com.

Лапичак Назарій Ігорович – Аспірант, Кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, Львов, Украина, 79013, e-mail: glominik@gmail.com.

Lapychak Nazariy – PhD student, Technology of Organic Products Department, Lviv Polytechnic National University, S.Bandery, 12, Lviv, Ukraine, 79013, e-mail glominik@gmail.com.

Івасів Володимир Васильович – Кандидат технічних наук, докторант Кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Ивасив Владимир Васильевич – Кандидат технических наук, докторант, Кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, Львов, Украина, 79013, E-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Volodymyr Ivasiv – PhD., doctoral, Technology of Organic Products Department, Lviv Polytechnic National University, S.Bandery, 12, Lviv, Ukraine, 79013, e-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Небесний Роман Володимирович – Кандидат технічних наук, докторант Кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua, nebesnyi@ukr.net.

Небесний Роман Владимирович – Кандидат технических наук, докторант, Кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, Львов, Украина, 79013, e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua, nebesnyi@ukr.net.

Roman Nebesnyi – Ph.D., doctoral, Technology of Organic Products Department, Lviv Polytechnic National University, S.Bandery, 12, Lviv, Ukraine, 79013, e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua, nebesnyi@ukr.net.

Мацьків Олена Олександрівна – Кандидат технічних наук, асистент, Кафедра цивільної безпеки, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: o.olex.ul@gmail.com.

Мацьків Елена Александровна – Кандидат технических наук, асистент, Кафедра гражданской безопасности, Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, Львов, Украина, 79013, e-mail: o.olex.ul@gmail.com.

Matskiv Elena – Ph.D., assistant, Civil Protection Department, Lviv Polytechnic National University, S.Bandery, 12, Lviv, Ukraine, 79013, e-mail: o.olex.ul@gmail.com.

Шатан Анастасія-Богдана Вікторівна – Студент, Кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: izobara23@gmail.com.

Шатан Анастасия-Богдана Викторовна – Студент, Кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, Львов, Украина, 79013, e-mail: nastya_shatan19@mail.ru.

Shatan Anastasia-Bogdana – Student, Technology of Organic Products Department, Lviv Polytechnic National University, S.Bandery, 12, Lviv, Ukraine, 79013, e-mail: nastya_shatan19@mail.ru.