



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 28–34

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 28–34

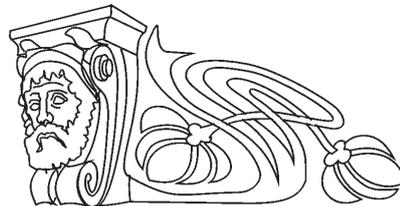
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-28-34>, EDN: NXSGBR

Научная статья

УДК 544.344.016+536.445:544.344.013-16-14+66.061

Фазовое поведение и растворимость компонентов двойной системы масляная кислота – полиэтиленгликоль-1500



А. В. Шевяхова, А. Ю. Нестерова, К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов ✉

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Шевяхова Алиса Вадимовна, студент 2-го курса Института химии, shevyalisa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5569-7458>

Нестерова Анастасия Юрьевна, студент 2-го курса Института химии, anastasin0000@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-2277-5771>

Ильин Константин Кузьмич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, ilinkk@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8359-8874>

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Аннотация. Проведен критический обзор литературы по способам концентрированию и извлечения биомасляной кислоты из ферментационных растворов. Наилучшие результаты этих процессов достигнуты совмещением экстракции с высаливанием. В качестве негорючих и экологически безопасных экстрагентов предложено использовать полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой. Цель исследования – выявление фазового поведения смесей компонентов, изучение растворимости и построение фазовой диаграммы ранее неизученной двойной системы масляная кислота – ПЭГ-1500 в интервале $-10.0-50.0^{\circ}\text{C}$. Визуально-политермическим методом найдены температуры переходов фазовых состояний в смесях компонентов двойной системы масляная кислота (МК) – полиэтиленгликоль-1500 (ПЭГ-1500) в интервале температур $-10-50^{\circ}\text{C}$. На построенной фазовой диаграмме выше эвтектической линии расположено большое поле кристаллизации ПЭГ-1500, в то время как поле кристаллизации МК имеет очень небольшие размеры. Впервые установлено, что в системе при -6.6°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются кристаллы МК и ПЭГ-1500, определен состав жидкой фазы эвтектики (3.20 мас. % МК). Предложен способ концентрирования МК и разделения компонентов исследованной системы, основанный на кристаллизации ПЭГ-1500 при охлаждении смесей.

Ключевые слова: растворимость, фазовая диаграмма, эвтектика, масляная кислота, полиэтиленгликоль-1500

Для цитирования: Шевяхова А. В., Нестерова А. Ю., Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Фазовое поведение и растворимость компонентов двойной системы масляная кислота – полиэтиленгликоль-1500 // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 28–34. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-28-34>, EDN:

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Phase behavior and solubility of components of the binary butyric acid – polyethylene glycol-1500 system

A. V. Sheviakhova, A. Yu. Nesterova, K. K. Il'in, D. G. Cherkasov ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Alisa V. Sheviakhova, shevyalisa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5569-7458>

Anastasia Yu. Nesterova, anastasin0000@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-2277-5771>

Konstantin K. Il'in, ilinkk@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8359-8874>

Dmitry G. Cherkasov, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Abstract. A critical review of the literature on the methods of concentration and extraction of biobutyric acid from fermentation solutions has been carried out. The best results of these processes are achieved by combining extraction with salting. It is proposed to use polyethylene glycols with different molecular weights as non-flammable and environmentally friendly extractants. The purpose of the study was to identify the phase behavior of mixtures of components, study solubility and construct a phase diagram of the previously unexplored double system



butyric acid – PEG-1500 in the range $-10.0-50.0^{\circ}\text{C}$. The transition temperatures of phase states in mixtures of components of the dual system butyric acid (BA) – polyethylene glycol-1500 (PEG-1500) in the temperature range $-10-50^{\circ}\text{C}$ have been found by the visual-polythermal method. The phase diagram above the eutectic line shows a large crystallization field of PEG-1500, while the crystallization field of BA has very small dimensions. It has been established for the first time that eutectic equilibrium is carried out in the system at -6.6°C , the solid phases of which are crystals of BA and PEG-1500, the composition of the liquid phase of eutectic (3.20 wt.% BA) has been determined. A method for concentrating BA and separating the components of the investigated system based on the crystallization of PEG-1500 during cooling of mixtures is proposed.

Keywords: solubility, phase diagram, eutectic, butyric acid, PEG-1500

For citation: Sheviakhova A. V., Nesterova A. Yu., Il'in K. K., Cherkasov D. G. Phase behavior and solubility of components of the binary butyric acid – polyethylene glycol-1500 system. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 28–34 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-28-34>, EDN: NXSGBR

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

В последние десятилетия возрастает интерес к биохимическим методам получения органических веществ, в частности органических кислот, из доступного природного сырья. Масляная кислота является одним из важных промышленных продуктов, производство которого методом маслянокислого брожения [1, 2] весьма перспективно благодаря большей экологичности этого метода и практически неограниченной сырьевой базе по сравнению с традиционным окислением масляного альдегида или бутанола [3]. В качестве сырья для биохимического метода были предложены различные виды лигноцеллюлозной биомассы [1, 2], которые получают специально или используют отходы других отраслей промышленности. Масляную кислоту, полученную таким способом, часто называют «биомасляной» кислотой. В работах [4–8] обсуждаются усовершенствования в микробиологическом производстве масляной кислоты, включая модификацию штаммов с помощью генной инженерии и разработку новых процессов ферментации. В исследованиях проводится сравнение результатов выхода продукта и его чистоты, продуктивности использования сырья, обсуждается снижение выхода побочных продуктов биосинтеза. Для расширения сырьевой базы при производстве биомасляной кислоты предлагается использовать новые субстраты, например, пищевые отходы [9] и гидролизат молотого кофе, богатый галактозой [10].

Стоимость биомасляной кислоты выше, чем полученной традиционными методами. Несмотря на это, производители пищевых добавок и фармацевтических препаратов [1] отдают ей предпочтение. Биохимический метод остается малорентабельным и неконкурентоспособным по причине сложности извлечения биомасляной кислоты из ферментационных растворов, в которых ее концентрация обычно не превышает

8 мас.%. Концентрирование таких растворов путем дистилляции является энергозатратным, поэтому внимание исследователей обращено на разработку менее дорогостоящих методов, таких как электродиализ, жидкостная экстракция, экстрактивная ферментация, первапорация и высаливание [11, 12].

Селективное извлечение масляной кислоты из бродильного раствора предложено проводить с помощью силиконовой мембраны [13]. В качестве экстрагентов масляной кислоты используют ионные жидкости [14], октилацетат [15], а также триоктиламин с натуральными подсолнечным и соевым маслами в качестве разбавителей [16].

Экстракционная способность три-*n*-октилфосфиноксида, растворенного в различных растворителях (изоамиловый спирт, олеиловый спирт, толуол, метил-трет-бутиловый эфир, циклогексилацетат, керосин, изобутилметилкетон), по отношению к водным растворам пропионовой и масляной кислот изучена при 298.15 K [17]. Показано, что указанный экстрагент в сочетании с метил-трет-бутиловым эфиром наиболее эффективно извлекает исследованные органические кислоты.

В работе [18] исследовано распределение ряда монокарбоновых кислот, включая масляную, по равновесным жидким фазам в водных системах с экстрагентами на основе солей некоторых органических кислот и четвертичных аммонийных оснований (триоктиламмония и триоктилметиламмония). Найдено, что экстракционная способность рассмотренных экстрагентов намного выше, чем в системах с триоктиламином.

Закономерности межфазного распределения насыщенных монокарбоновых кислот изучены в системе с экстрагентом (ди(2-этилгексил)фосфат триоктилметиламмония), растворенным в толуоле [19]. Установлено, что экстрагируемость кислот уменьшается



в следующем порядке: масляная > пропионовая > муравьиная > уксусная > молочная.

В работе [20] исследовано совместное действие высаливающего агента K_2HPO_4 и экстрагентов (алифатические спирты) на водные растворы ряда монокарбоновых кислот. Приведены данные об уменьшении выхода масляной кислоты из ее раствора при повышении температуры или понижении кислотности раствора. Высокие показатели извлечения масляной кислоты (более 90%) были достигнуты путем проведения второй стадии солевой экстракции с использованием NaH_2PO_4 в качестве высаливающего агента и смеси *n*-бутилацетата с этанолом в качестве экстрагента [21].

Экстракция масляной кислоты полиэтиленгликолями (ПЭГ) в сочетании с высаливателем Na_2SO_4 показала высокую эффективность извлечения [22, 23]. Применение полиэтиленгликолей, в частности ПЭГ-1500, в качестве экстрагентов представляется перспективным из-за их нетоксичности и низкой себестоимости. Однако следует отметить, что методы их отделения от масляной кислоты не предложены. На наш взгляд, причина этого состоит в отсутствии данных по растворимости и фазовым равновесиям в двойных системах масляная кислота – ПЭГ.

Цель нашего исследования состоит в выявлении фазового поведения смесей компонентов, изучении растворимости и построении фазовой диаграммы ранее неизученной двойной системы масляная кислота – ПЭГ-1500 в интервале – 10.0–50.0°C.

Материалы и методы

Предварительно проводили идентификацию используемых в работе веществ. ПЭГ-1500 (ООО «Завод синтанолов», ТУ 20.16.40-008-71150986-2019) со средней молярной массой «1550» измельчали в агатовой ступке. Дополнительной очистке и осушке его не подвергали, поскольку значение его температуры плавления (48.4°C) совпало со справочными данными в пределах погрешности изменений [3].

Препарат масляной кислоты квалификации «ч.» («Вектон», ОКП 2634110251, ТУ 6-09-530-75) очистке не подвергали, поскольку его температура плавления (–6.0°C) и показатель преломления ($n_D^{20}=1.3978$), хорошо согласовались со справочными данными [3].

Смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием в термостойких стеклянных

ампулах на электронных аналитических весах A&D HR-250AZG с абсолютной точностью 0,0001 г. Определение температур фазовых переходов в смесях проводили модифицированным визуально-политермическим методом [24] в интервале – 10.0–50.0°C. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в ванну термостата. Температуру фазового перехода с растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания ванны (0.5 град/мин) при постоянном перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуальное исчезновение последнего кристалла. Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения $\pm 0.1^\circ C$. Необходимую температуру в интервале –10.0–10.0°C поддерживали при помощи низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» (теплоноситель – этиловый спирт). В интервале 10.0–50.0°C исследования проводили в термостате Lauda A-100 и теплоносителем служила дистиллированная вода. Температуру измеряли с электронным лабораторным термометром ЛТ-300-Н с погрешностью $\pm 0.1^\circ C$. Критерием установления равновесия в смесях компонентов служила воспроизводимость результатов измерений температур фазового перехода. При постоянном перемешивании равновесие достигали через 2–4 ч.

Результаты и их обсуждение

Было приготовлено 19 смесей масляной кислоты (МК) и ПЭГ-1500 различного состава и определена температура фазового перехода для каждой смеси в интервале – 10.0–50.0°C. Результаты определения растворимости компонентов двойной системы МК – ПЭГ-1500 с указанием состава равновесной твердой фазы приведены в таблице, а фазовая диаграмма системы представлена на рисунке. Согласно полученным данным в системе при –6.6°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются кристаллы масляной кислоты и твердый ПЭГ-1500.

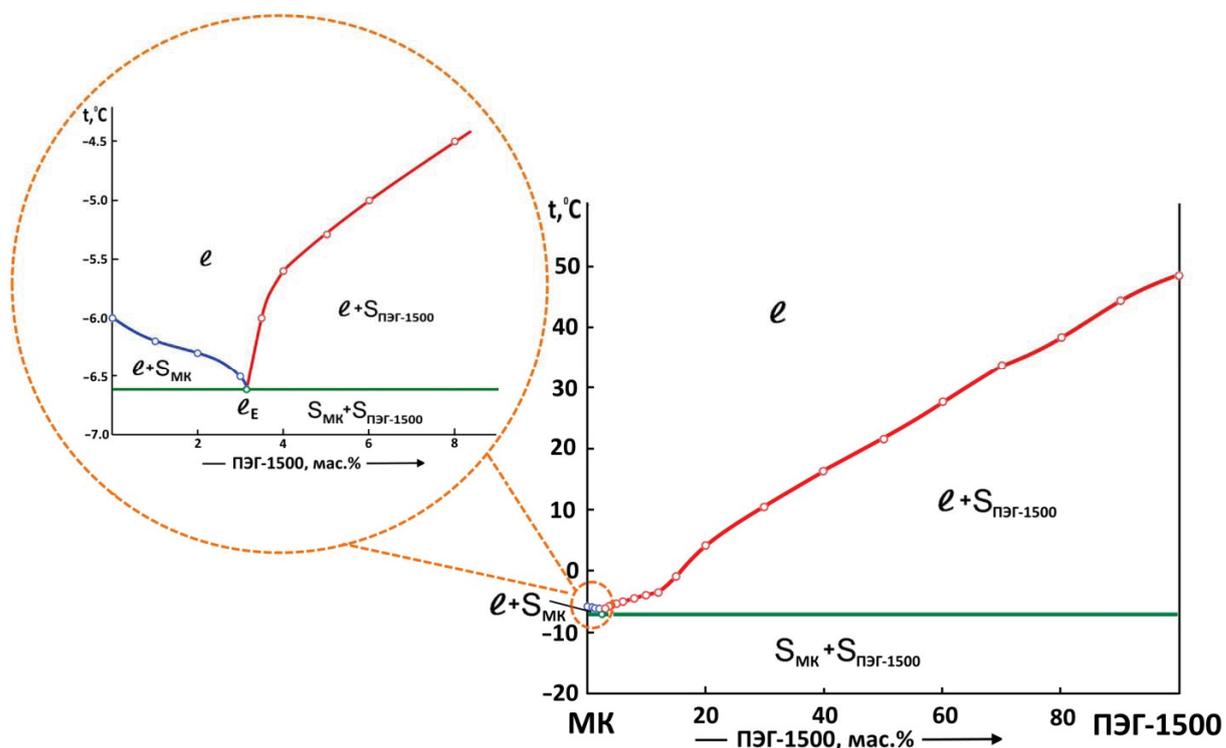
Температуру и состав жидкой фазы эвтектики определяли путем графической экстраполяции линий растворимости масляной кислоты и ПЭГ-1500 до их взаимного пересечения на эвтектической горизонтали. Затем эта смесь была приготовлена на аналитических



Растворимость компонентов двойной системы масляная кислота – ПЭГ-1500

Table. Solubility of the components of butyric acid – PEG-1500 binary system

ПЭГ-1500, мас.% / PEG-1500, wt.%	t, °C	Состав равновесной твердой фазы / Equilibrium solid phase composition	ПЭГ-1500, мас.% / PEG-1500, wt.%	t, °C	Состав равновесной твердой фазы / Equilibrium solid phase composition
0.00	-6.0	Кристаллы масляной кислоты / Crystals of butyric acid	15.03	-1.0	ПЭГ-1500 / PEG-1500
1.02	-6.2	- // -	20.09	4.2	- // -
2.04	-6.3	- // -	30.13	10.4	- // -
3.10	-6.5	- // -	40.21	16.4	- // -
3.20	-6.6	Кристаллы масляной кислоты + ПЭГ-1500 / Crystals of butyric acid + PEG-1500	50.17	21.4	- // -
3.51	-6.0	ПЭГ-1500 / PEG-1500	60.07	27.5	- // -
4.05	-5.6	- // -	70.14	33.8	- // -
5.11	-5.3	- // -	80.02	38.2	- // -
6.16	-5.0	- // -	90.07	44.5	- // -
8.07	-4.5	- // -	100.00	48.4	- // -
10.09	-4.0	- // -	- // -	- // -	- // -



Фазовая диаграмма двойной системы масляная кислота (МК) – полиэтиленгликоль-1500 (ПЭГ-1500); l – жидкая фаза, S_{MK} – твердая фаза, отвечающая по составу масляной кислоте, $S_{ПЭГ-1500}$ – твердая фаза, отвечающая по составу ПЭГ-1500, l_E – точка, отвечающая составу жидкой фазы эвтектики (цвет онлайн)

Figure. Phase diagram of the binary system butyric acid (BA) – polyethylene glycol-1500 (PEG-1500); l – liquid phase, S_{BA} – solid phase corresponding to the composition of butyric acid, $S_{PEG-1500}$ – solid phase corresponding to the composition of PEG-1500, l_E – point corresponding to the composition of the liquid phase of eutectic (color online)



весах и определена температура эвтектики, которая совпала с найденной графически. Эвтектическая температура равна -6.6°C , при ней в системе осуществляется невариантная фазовая реакция:

$$l_E \rightleftharpoons S_{\text{МК}} + S_{\text{ПЭГ-1500}},$$

где l_E – жидкая фаза эвтектического состава, $S_{\text{ПЭГ-1500}}$ – твердая фаза, соответствующая ПЭГ-1500, $S_{\text{МК}}$ – твердая фаза, соответствующая кристаллам масляной кислоты.

На фазовой диаграмме (см. рисунок) выше эвтектической линии расположено большое поле кристаллизации ПЭГ-1500 $l_E + S_{\text{ПЭГ-1500}}$, в то время как поле кристаллизации масляной кислоты $l_E + S_{\text{МК}}$ имеет очень небольшие размеры (см. увеличенный фрагмент диаграммы на рисунке слева).

Из любой гомогенной смеси, содержащей до 96.8 мас.% масляной кислоты при охлаждении вплоть до эвтектической температуры будет кристаллизоваться только чистый ПЭГ-1500, а в жидкой фазе будет концентрироваться масляная кислота. Твердая фаза, представляющая собой кристаллы ПЭГ-1500, после отделения от жидкой фазы может быть повторно использована для экстракции масляной кислоты. Таким образом, масляную кислоту можно сконцентрировать в жидкой фазе без значительных затрат на нагревание смесей и их разделение ректификацией. Это открывает возможности эффективного разделения смесей компонентов системы МК – ПЭГ-1500 при их кристаллизации с понижением температуры.

Список литературы

1. Jha A. K., Li J., Yuan Y., Baral N., Ai B. A review on bio-butyric acid production and its optimization // *Int. J. Agric. Biol.* 2014. Vol. 16, № 5. P. 1019–1024.
2. Dwidar M., Park J.-Y., Mitchell R. J., Sang B.-I. The future of butyric acid in industry // *The Scient World J.* 2012. ID 471417. P. 1–10. <https://doi.org/10.1100/2012/471417>
3. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Советская энциклопедия, 1988–1998.
4. Jiang L., Fu H., Yang H. K., Xu W., Wang J., Yang S.-T. Butyric acid: Applications and recent advances in its bioproduction // *Biotechnol. Adv.* 2018. Vol. 36, № 8. P. 2101–2117. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.09.005>
5. Özcelik S., Kuley E., Özogul F. Formation of lactic, acetic, succinic, propionic, formic and butyric acid by lactic acid bacteria // *LWT.* 2016. Vol. 73. P. 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.066>
6. Luo H., Yang R., Zhao Y., Wang Z., Liu Z., Huang M., Zeng Q. Recent advances and strategies in process and strain engineering for the production of butyric acid by microbial fermentation // *Bioresour. Technol.* 2018. Vol. 253. P. 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.007>
7. Zhang C., Yang H., Yang F., Ma Y. Current progress on butyric acid production by fermentation // *Curr. Microbiol.* 2009. Vol. 59, № 6. P. 656–663. <https://doi.org/10.1007/s00284-009-9491-y>
8. Suo Y., Ren M., Yang X., Liao Z., Fu H., Wang J. Metabolic engineering of *Clostridium tyrobutyricum* for enhanced butyric acid production with high butyrate/acetate ratio // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2018. Vol. 102, № 10. P. 4511–4522. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8954-0>
9. Stein U. H., Wimmer B., Ortner M., Fuchs W., Bochmann G. Maximizing the production of butyric acid from food waste as a precursor for ABE-fermentation // *Sci. Total Environ.* 2017. Vol. 598. P. 993–1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.139>
10. He F., Qin S., Yang Z., Bai X., Suo Y., Wang J. Butyric acid production from spent coffee grounds by engineered *Clostridium tyrobutyricum* overexpressing galactose catabolism genes // *Bioresour. Technol.* 2020. Vol. 304. Article 122977. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122977>
11. Fu H., Wang X., Sun Y., Yan L., Shen J., Wang J., Yang S.-T., Xiu Z. Effects of salting-out and salting-out extraction on the separation of butyric acid // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 180. P. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.042>
12. Dan W., Hao C., Ling J., Jin C., Zhinan X., Peilin C. Efficient separation of butyric acid by an aqueous two-phase system with calcium chloride // *Chin. J. Chem. Eng.* 2010. Vol. 18, № 4. P. 533–537. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60255-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60255-8)
13. Dessi P., Asunis F., Ravishankar H., Cocco F. G., De Gioannis G., Muntoni A., Lens P. N. L. Fermentative hydrogen production from cheese whey with in-line, concentration gradient-driven butyric acid extraction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45, № 46. P. 24453–24466. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.081>
14. Marták J., Schlosser Š. Density, viscosity, and structure of equilibrium solvent phases in butyric acid extraction by phosphonium ionic liquid // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. Vol. 62, № 10. P. 3025–3035. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00039>
15. Oh H. W., Lee S. C., Woo H. C., Kim Y. H. Energy-efficient recovery of fermented butyric acid using octyl acetate extraction // *Biotechnol. Biofuels Bioprod.* 2022. Vol. 15. Article 46. <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02146-6>
16. Mukherjee S., Negi D., Nagraj M. S., Munshi B. Reactive extraction of butyric acid from water using trioctyl amine in 1-decanol and green natural oils // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. Vol. 66, № 7. P. 2733–2753. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00122>



17. Bilgin M., Arisoy C., Kirbaşlar S. I. Extraction equilibria of propionic and butyric acids with tri-*n*-octylphosphine oxide/diluent systems // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. Vol. 54, № 11. P. 3008–3013. <https://doi.org/10.1021/je900063p>
18. Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Belova V. V., Khol'kin A. I. Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. Vol. 45, № 5. P. 739–743. <https://doi.org/10.1134/S0040579511050186>
19. Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Belova V. V., Khol'kin A. I. Extraction of monocarboxylic acids by trioctylmethylammonium di(2-ethylhexyl)phosphate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. Vol. 46, № 4. P. 413–418. <https://doi.org/10.1134/S0040579512040094>
20. Yan L., Sun Y.-Q., Wang X.-D., Fu H.-X., Mu Y., Xiu Z.-L. Partition behavior of monocarboxylic acids in salting-out extraction systems of monohydric alcohols and dipotassium phosphate // *Sep. Purif. Technol.* 2018. Vol. 199. P. 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.006>
21. Li Z., Yan L., Zhou J., Wang X., Sun Y., Xiu Z.-L. Two-step salting-out extraction of 1,3-propanediol, butyric acid and acetic acid from fermentation broths // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 209. P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.021>
22. Wu X., Li G., Yang H., Zhou H. Study on extraction and separation of butyric acid from clostridium tyrobutyricum fermentation broth in PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system // *Fluid Phase Equilib.* 2015. Vol. 403. P. 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.047>
23. Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Extraction of monocarboxylic acids from diluted solutions with polyethylene glycol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. Vol. 53, № 5. P. 871–874. <https://doi.org/10.1134/S0040579519050257>
24. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль–два растворителя с всаливанием–высаливанием. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2020. 212 с.

References

1. Jha A. K., Li J., Yuan Y., Baral N., Ai B. A review on bio-butyric acid production and its optimization. *Int. J. Agric. Biol.*, 2014, vol. 16, no. 5, pp. 1019–1024.
2. Dwidar M., Park J.-Y., Mitchell R. J., Sang B.-I. The future of butyric acid in industry. *The Scient World J.*, 2012, ID 471417, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1100/2012/471417>
3. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t. Pod red. I. L. Knunyantsa* [I. L. Knunyants, ed. Chemical Encyclopedia: in 5 vols]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya, 1988–1998 (in Russian).
4. Jiang L., Fu H., Yang H. K., Xu W., Wang J., Yang S.-T. Butyric acid: Applications and recent advances in its bioproduction. *Biotechnol. Adv.*, 2018, vol. 36, no. 8, pp. 2101–2117. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.09.005>
5. Özcelik S., Kuley E., Özogul F. Formation of lactic, acetic, succinic, propionic, formic and butyric acid by lactic acid bacteria. *LWT*, 2016, vol. 73, pp. 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.066>
6. Luo H., Yang R., Zhao Y., Wang Z., Liu Z., Huang M., Zeng Q. Recent advances and strategies in process and strain engineering for the production of butyric acid by microbial fermentation. *Bioresour. Technol.*, 2018, vol. 253, pp. 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.007>
7. Zhang C., Yang H., Yang F., Ma Y. Current progress on butyric acid production by fermentation. *Curr. Microbiol.*, 2009, vol. 59, no. 6, pp. 656–663. <https://doi.org/10.1007/s00284-009-9491-y>
8. Suo Y., Ren M., Yang X., Liao Z., Fu H., Wang J. Metabolic engineering of Clostridium tyrobutyricum for enhanced butyric acid production with high butyrate/acetate ratio. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2018, vol. 102, no. 10, pp. 4511–4522. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8954-0>
9. Stein U. H., Wimmer B., Ortner M., Fuchs W., Bochmann G. Maximizing the production of butyric acid from food waste as a precursor for ABE-fermentation. *Sci. Total Environ.*, 2017, vol. 598, pp. 993–1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.139>
10. He F., Qin S., Yang Z., Bai X., Suo Y., Wang J. Butyric acid production from spent coffee grounds by engineered Clostridium tyrobutyricum overexpressing galactose catabolism genes. *Bioresour. Technol.*, 2020, vol. 304, article 122977. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122977>
11. Fu H., Wang X., Sun Y., Yan L., Shen J., Wang J., Yang S.-T., Xiu Z. Effects of salting-out and salting-out extraction on the separation of butyric acid. *Sep. Purif. Technol.*, 2017, vol. 180, pp. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.042>
12. Dan W., Hao C., Ling J., Jin C., Zhinan X., Peilin C. Efficient separation of butyric acid by an aqueous two-phase system with calcium chloride. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2010, vol. 18, no. 4, pp. 533–537. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60255-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60255-8)
13. Dessì P., Asunis F., Ravishankar H., Cocco F. G., De Gioannis G., Muntoni A., Lens P. N. L. Fermentative hydrogen production from cheese whey with in-line, concentration gradient-driven butyric acid extraction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 46, pp. 24453–24466. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.081>
14. Marták J., Schlosser Š. Density, viscosity, and structure of equilibrium solvent phases in butyric acid extraction by phosphonium ionic liquid. *J. Chem. Eng. Data*, 2017, vol. 62, no. 10, pp. 3025–3035. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00039>
15. Oh H. W., Lee S. C., Woo H. C., Kim Y. H. Energy-efficient recovery of fermented butyric acid using



- octyl acetate extraction. *Biotechnol. Biofuels Bioprod.*, 2022, vol. 15, article 46. <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02146-6>
16. Mukherjee S., Negi D., Nagraj M. S., Munshi B. Reactive extraction of butyric acid from water using trioctyl amine in 1-decanol and green natural oils. *J. Chem. Eng. Data*, 2021, vol. 66, no. 7, pp. 2733–2753. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00122>
17. Bilgin M., Arisoy C., Kırbaşlar S. I. Extraction equilibria of propionic and butyric acids with Tri-n-octylphosphine oxide/diluent systems. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, vol. 54, no. 11, pp. 3008–3013. <https://doi.org/10.1021/je900063p>
18. Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Belova V. V., Khol'kin A. I. Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2011, vol. 45, no. 5, pp. 739–743. <https://doi.org/10.1134/S0040579511050186>
19. Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Belova V. V., Khol'kin A. I. Extraction of monocarboxylic acids by trioctylmethylammonium di(2-ethylhexyl)phosphate. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 413–418. <https://doi.org/10.1134/S0040579512040094>
20. Yan L., Sun Y.-Q., Wang X.-D., Fu H.-X., Mu Y., Xiu Z.-L. Partition behavior of monocarboxylic acids in salting-out extraction systems of monohydric alcohols and dipotassium phosphate. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, vol. 199, pp. 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.006>
21. Li Z., Yan L., Zhou J., Wang X., Sun Y., Xiu Z.-L. Two-step salting-out extraction of 1,3-propanediol, butyric acid and acetic acid from fermentation broths. *Sep. Purif. Technol.*, 2019, vol. 209, pp. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.021>
22. Wu X., Li G., Yang H., Zhou H. Study on extraction and separation of butyric acid from clostridium tyrobutyricum fermentation broth in PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system. *Fluid Phase Equilib.*, 2015, vol. 403, pp. 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.047>
23. Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Extraction of monocarboxylic acids from diluted solutions with polyethylene glycol. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2019, vol. 53, no. 5, pp. 871–874. <https://doi.org/10.1134/S0040579519050257>
24. Il'in K. K., Cherkasov D. G. *Topologija fazovykh diagramm trojnykh sistem sol'-dva rastvoritelya s vsalivaniem–vysalivaniem* [Topology of the phase diagrams of the ternary systems a salt + two solvents with salting-in–salting-out]. Saratov, Saratov State University Publ., 2020. 212 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 18.09.2023; одобрена после рецензирования 26.09.2023; принята к публикации 27.09.2023

The article was submitted 18.09.2023; approved after reviewing 26.09.2023; accepted for publication 27.09.2023