



Semnan University



Research Article

Efficient Extraction of Butyric Acid from Aqueous Solution using n-Dodecane: Measurement of Equilibrium Data and Thermodynamic Modelling

Samaneh Parvaneh, Sina Shekarsaraee*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Guilan, Rasht, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 20/Feb/2024

Revised: 28/Apr/2024

Accepted: 12/May/2024

Keywords:

Liquid-liquid equilibria,
Thermodynamic Modelling,
Butyric acid, n-Dodecane.

ABSTRACT

In this research, the liquid-liquid equilibrium data of the ternary system (water + n-butyric acid + n-dodecane) were obtained at a temperature of 298.2 K and a pressure of 101.3 kPa. The ternary phase diagram was drawn using data of tie-lines obtained from acid-base and Karl Fischer titrations. Hand and Othmer-Tobias equations were used to check the correlation of data of tie-lines. The obtained fit coefficients (0.997 for both equations) showed that the tie-lines are reliable. The distribution coefficients and selectivity factors in the two-phase region were obtained in the ranges of 1.88 to 2.14 and 343.78 to 122.44, respectively. The values obtained for these two parameters showed that n-dodecane is a high-efficiency solvent for removing butyric acid from the aqueous phase. NRTL equation was used for thermodynamic modeling of experimental data. The obtained binary interactions were examined after validating the data. The quality of the modeling was evaluated by calculating the root mean square deviations (rmsd). The value obtained for it (1.11%) showed that the modeling was done well.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.32979.2249>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Physical Chemistry, E-mail address: shekarsaraee@guilan.ac.ir

How to cite this article: Parvaneh, S., & Shekarsaraee, S. (2024). Efficient Extraction of Butyric Acid from Aqueous Solution using n-Dodecane: Measurement of Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 95-112. (in Persian)

استخراج کارآمد اسید بوتیریک از محلول آبی به کمک n-دودکان: اندازه گیری

داده‌های تعادلی و مدل سازی ترمودینامیکی

سمانه پروانه، سینا شکارسرائی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۰۱ بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۰۹ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۲۳	در این تحقیق، داده‌های تعادل مایع-مایع سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین و فشار ۱۰۱/۳ کیلوپاسکال به دست آمدند. نمودار فاز سه‌تایی با استفاده از داده‌های خطوط گره به دست آمده از عبارات سنجی‌های اسید-باز و کارل فیشر رسم شد. معادله‌های هند و اوتمر-تویباس برای بررسی همبستگی داده‌های خطوط گره مورد استفاده قرار گرفتند. ضرایب برازش بدست آمده (۰/۹۹۷) برای هر دو معادله نشان دادند که خطوط گره قابل اعتماد هستند. ضرایب توزیع و فاکتورهای انتخاب‌گری در منطقه دو فاز به ترتیب در بازه‌های ۱/۸۸ تا ۲/۱۴ و ۳۴۳/۷۸ تا ۱۲۲/۴۴ به دست آمدند. مقادیر به دست آمده برای این دو پارامتر نشان داد که n-دودکان برای خارج کردن اسید بوتیریک از فاز آبی حلالی با کارایی بالا محسوب می‌شود. برای مدل سازی ترمودینامیکی داده‌های تجربی از معادله NRTL استفاده شد. برهمکنش‌های دوتایی به دست آمده پس از اعتبار سنجی داده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. کیفیت مدل سازی با استفاده از محاسبه جذر میانگین مربع انحرافات (rmsd) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار به دست آمده برای آن (۱/۱۱ درصد) نشان داد که مدل سازی به خوبی انجام شده است.
کلمات کلیدی: تعادل مایع-مایع، مدل سازی ترمودینامیکی، اسید بوتیریک، n-دودکان.	
	DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2024.32979.2249
	This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

۱- مقدمه

استخراج مایع-مایع^۱ به‌طور گسترده در بسیاری از صنایع از جمله پالایش پتروشیمی، تولید دارو، صنایع غذایی، فلزات و تولید اسید، تولید انواع آنتی‌بیوتیک‌ها و ویتامین‌ها، صنایع کشاورزی و فاضلاب استفاده می‌شود [۱]. بررسی تعادل‌های مایع-مایع از سال‌ها پیش مورد توجه پژوهشگران بوده است. دلایلی مانند قابلیت انتخاب‌گری، مصرف پایین انرژی، سهولت در انجام فرآیند و مزایای دیگر، باعث شده تا دانشمندان توجه بیشتری به این فرآیند بسیار مهم صنعتی داشته باشند [۲]. کربوکسیلیک اسیدها از مواد پرکاربرد در صنایع به شمار می‌روند این مواد در صنایع پلیمری، صنایع پتروشیمی، داروسازی، مواد نگهدارنده و بهداشتی، همچنین به‌عنوان واکنش‌دهنده برای تولید مواد دیگر در صنعت کاربرد زیادی دارند [۳-۷].

کربوکسیلیک اسیدهایی مانند اسید بوتیریک هم در فرآیند تخمیر و هم در پساب‌های صنعتی (دارویی، کاغذ، خمیر کاغذ، پتروشیمی و پلیمر) وجود دارند. آن‌ها مواد اساسی هستند که به‌عنوان افزودنی‌های غذایی و نگهدارنده برای جلوگیری از خراب

^a Liquid-Liquid Extraction

شدن مواد غذایی، صنایع دارویی و شیمیایی استفاده می‌شوند [۸]. اسید بوتیریک یک اسید چرب راست زنجیر با فرمول شیمیایی $C_4H_8O_2$ و وزن مولکولی پایین (۸۸/۱۱ g/mol) است که رنگی ندارد اما بوی نامطبوعی دارد. این اسید تک عاملی دارای کاربردهای گوناگونی در صنایع غذایی، دارویی و شیمیایی است [۹ و ۱۰]. بخش عمده‌ای از تولید این اسید محلول در آب از طریق تخمیر و سنتز شیمیایی است [۱۱]. به همین دلیل استخراج و خالص‌سازی این اسید از محلول آبی آن از اهمیت بالایی برخوردار است. برای انجام استخراج بهتر اسیدهای کربوکسیلیکی چون اسید بوتیریک، در دست داشتن داده‌های تعادلی مایع-مایع با دقت بالا از اهمیت خیلی زیادی برخوردار است. در طول سال‌های گذشته حلال‌های مختلفی برای بازیابی اسید بوتیریک از محلول‌های آبی از طریق استخراج مایع-مایع مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸-۱۰]. الکل‌ها، [۲۴-۱۹] استرها [۳۰-۲۵]، هیدروکربن‌ها [۳۴-۳۱] و کتون‌ها [۳۹-۳۵] نیز برای جداسازی اسید بوتیریک از آب استفاده کرده‌اند. در این پروژه از نرمال دودکان برای جداسازی اسید بوتیریک از آب استفاده شده است. سازگاری داده‌های خطوط گره با استفاده از دو معادله اوتمر-توبیاس^b [۴۰] و هند^c [۴۱] مورد بررسی قرار گرفتند. در مرحله بعد به کمک محاسبه ضرایب توزیع و فاکتورهای جداسازی در ناحیه دوفازی، توانایی حلال برای استخراج اسید از محلول آبی مورد ارزیابی و سنجش قرار گرفت. در مرحله آخر داده‌ها با استفاده از مدل ترمودینامیکی NRTL [۴۲] همبسته شدند.

۲- روش آزمایشگاهی

۲-۱- مواد

n-دودکان و اسید بوتیریک با خلوص بالای ۰/۹۹ از مرک خریداری شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب دی یونیزه پیش از مصرف توسط تقطیر خالص‌تر شد. درصد خلوص و ماهیت مواد مورد استفاده توسط داده‌های ضریب شکست مورد تأیید قرار گرفتند. داده‌های ضریب شکست با دستگاه (Germany) Abbe AR4 Kruss refractometer، اندازه‌گیری شدند. مواد مورد استفاده در این پروژه همراه با ضریب شکست آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده همراه با ضریب شکست مواد خالص در دمای ۲۹۸/۲ کلوین و فشار اتمسفر^{الف}

ترکیبات شیمیایی	شرکت سازنده	درصد خلوص	ضریب شکست
آب	---	99.9<	1.333
اسید بوتیریک	مرک	99<	1.398
n-دودکان	مرک	99<	1.419

^{الف} نایقینی های استاندارد u عبارت است از $u(T)=0.1$ و $u(P)=0.5$ KPa و $u(n)=0.001$

^b Othmer Tobias

^c Hand

۲-۲- دستگاه‌ها و روش‌ها

داده‌های تعادلی به کمک یک سل شیشه‌ای بیست میلی‌لیتری دوجداره متصل به ترموستات که در جداره داخلی آن آب با دمای مشخص توسط پمپ آب در حال گردش است به دست آمدند. دمای داخل سل توسط حمام آب یا بن ماری در طول هر آزمایش ثابت نگه‌داشته شد. برای کنترل دما از دماسنج دیجیتالی (Testo 735) با دقت در حدود ± 0.1 K استفاده شد. توزین‌ها با استفاده از ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی Precisa مدل (A120LS) و دقت ± 0.0002 گرم انجام شدند.

داده‌های خطوط گره برای سیستم سه‌تایی با تهیه مخلوط‌های سه‌تایی از مقادیر مشخص آب، اسید و حلال به دست آمدند. مخلوط‌های موجود در سل جداسازی ابتدا به کمک یک چرخنده مغناطیسی به مدت ۴ ساعت هم زده شده و سپس برای اینکه مخلوط به دو فاز بالایی و پایینی تقسیم شود برای مدت ۸ ساعت استراحت داده شدند. زمان لازم برای رسیدن به تعادل از طریق عیارسنجی اسید در فاز آلی به دست آمد. آزمایش‌های مقدماتی نشان داد که این زمان برای رسیدن به تعادل کافی هست. پس از گذشت ۸ ساعت از استراحت، هیچ تغییری در ترکیب اسید در فاز آلی مشاهده نشد. پس به نظر می‌رسد که این زمان برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی کافی باشد. با استفاده از یک سرنگ شیشه‌ای فازهای بالایی (آلی) و پایینی (آبی) به دقت نمونه‌برداری و از یکدیگر جدا شدند. نمونه‌های هر لایه سپس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند تا ترکیب‌ها و داده‌های خطوط گره تعیین گردد.

منحنی‌های حلالیت مخلوط‌های سه‌تایی با استفاده از روش ابری شدن در یک سل شیشه‌ای تعادلی تعیین می‌شوند. بدین ترتیب بخش‌های انتهایی منحنی بینودال یا منحنی دوتایی با تیتراژ کردن مخلوط‌های مشخص از (دودکان + اسید بوتیریک) و (آب + اسید بوتیریک)، با جزء سوم (به ترتیب آب و دودکان) تعیین می‌شوند. بدین صورت که محلول‌های همگن دوجزئی با درصد وزنی مختلف تهیه می‌شود، به درون سل شیشه‌ای دوجداره ریخته می‌شود. درحالی‌که محلول توسط همزن مغناطیسی هم زده می‌شود جز سوم (حلال و یا آب) توسط یک میکروپیپت با دقت ۵ میکرولیتر به این محلول همگن اضافه می‌شود. نقطه پایانی تیتراسیون تا ظاهر شدن حالت کدري دائمی ادامه پیدا می‌کند، (حالت کدري یعنی انتقال سیستم از حالت همگن به حالت ناهمگن است). برای اطمینان از پایداری حالت ناهمگنی ایجادشده مخلوط ناهمگن همچنان پنج دقیقه هم زده می‌شود. بخش مرکزی نیز با تیتراژ کردن مخلوط‌های ناهمگنی از (آب + دودکان) با اسید تا ناپدید شدن حالت کدري تعیین شد. با محاسبه کسر وزنی هر جزء و انتقال نقاط به نمودار مثلثی منحنی حلالیت تعیین می‌شود.

۲-۳- آنالیز نمونه‌ها

برای تعیین داده‌های تعادل مایع-مایع از روش زیر استفاده شد. کسر وزنی اسید بوتیریک (W_2) در هر دو فاز (اسید در فاز آبی (W_2^{aq}) و فاز آلی (W_2^{org})) با تیتراسیون اسید-باز به کمک سدیم هیدروکسید در حضور فنل فتالئین به‌عنوان شناساگر

تعیین شد. برای تعیین کسر وزنی آب (w_1) در فاز آلی و آبی (کسر وزنی‌های آب در فاز آبی (w_1^{aq}) و آلی (w_1^{org})) با استفاده از روش کارل فیشر^د اندازه‌گیری شد. در فاز آبی از آنجایی که محلول کارل فیشر زیادی مصرف می‌شود محلول‌ها ابتدا با نسبت یک به ده رقیق شدند. کالیبراسیون دستگاه توسط محلول استاندارد سدیم تارتارات انجام شد. مقدار حلال (w_3) در هر دو فاز (w_3^{aq}) برای فاز آبی و (w_3^{org}) برای فاز آلی، به کمک معادله موازنه جرم ($\sum_{i=1}^3 w_i = 1$) قابل تعیین است. نایقینی در خطوط گره اندازه‌گیری شده بر اساس روش پیشنهادی تیلور و کووات^د [۴۳] و به کمک معادله ۱ بهتر از 0.0004 به دست آمد:

$$U(w_i) = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w}_i)}{n(n-1)} \right)^{1/2} \quad (1)$$

که در آن، w_i کسر وزنی در هربار تکرار، \bar{w}_i میانگین کسر وزنی‌ها و n تعداد تکرارها (در اینجا برابر ۳) است. پس از محاسبه نایقینی برای هر کسر وزنی، میانگین نایقینی‌ها برای یک جز در یک فاز یا در دو فاز قابل گزارش است و همچنین می‌توان میانگین کل نایقینی‌ها را بعنوان نایقینی کل اندازه‌گیری‌ها گزارش داد. در کار حاضر، نایقینی کل گزارش شده است.

۳- نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱- داده‌های خط گره تجربی

مقادیر کسر وزنی داده‌های تجربی در منحنی حلالیت سیستم سه تایی (آب + اسید بوتیریک + n -دودکان) دمای $298/2$ کلوین و فشار اتمسفر تعیین شد. در **جدول ۲** آورده شده است. داده‌های تجربی خطوط گره تجربی برای سیستم سه تایی (آب + اسید بوتیریک + n -دودکان) دمای $298/2$ کلوین و فشار اتمسفر تعیین شد. مقادیر آن برای سیستم سه تایی در **جدول ۳** آمده است. نمودار فازی داده‌های تجربی منحنی حلالیت و خطوط گره برای سیستم سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + n -دودکان) در **شکل ۱** رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود خطوط گره بر منحنی حلالیت دقیقاً منطبق نیست. این به علت تفاوت در شیوه اندازه‌گیری این دو نقطه است. همانطور که در بخش تجربی اشاره شد خطوط گره از طریق کارل فیشر و منحنی حلالیت از طریق روش مشاهده به دست آمده است.

جدول ۲- داده‌های منحنی حلالیت برای سیستم سه تایی (آب + اسید بوتیریک + n -دودکان)، در دمای $298/2$ کلوین فشار اتمسفر. الف

w_1^{aq}	w_2^{aq}	w_3^{aq}	w_1^{org}	w_2^{org}	w_3^{org}
0.999	0.000	0.001	0.099	0.800	0.101
0.946	0.048	0.006	0.041	0.789	0.170
0.895	0.098	0.007	0.019	0.722	0.259
0.850	0.143	0.007	0.015	0.661	0.324
0.788	0.206	0.006	0.013	0.579	0.408
0.746	0.249	0.005	0.011	0.533	0.456
0.698	0.297	0.005	0.010	0.460	0.529
0.652	0.343	0.005	0.007	0.377	0.616

^d Karl-Fischer

^c Taylor and Kuyatt

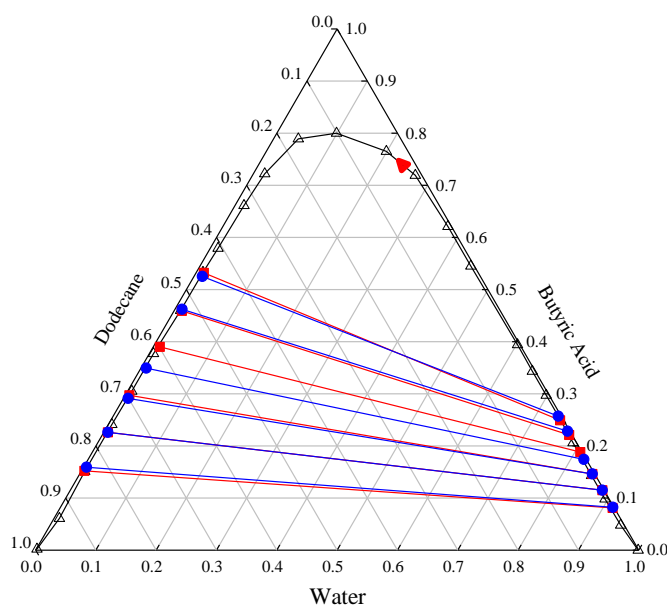
0.602	0.394	0.004	0.007	0.305	0.688
0.449	0.545	0.006	0.006	0.241	0.753
0.373	0.621	0.006	0.006	0.151	0.843
0.270	0.719	0.011	0.009	0.060	0.930
0.199	0.765	0.036	0.004	0.000	0.996

الف نا یقینی‌های استاندارد u عبارت‌اند از $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ، $u(P) = 0.5 \text{ kPa}$ ، $u(w) = 0.006$

جدول ۳- داده‌های خطوط گره تجربی برای سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان)، ضرایب توزیع (آب و اسید) و فاکتور جداسازی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین فشار اتمسفر. الف

آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + n-دودکان (۳)								
w_1^{aq}	w_2^{aq}	w_3^{aq}	w_1^{org}	w_2^{org}	w_3^{org}	D_2	D_1	S
0.916	0.081	0.003	0.005	0.152	0.843	1.88	0.005	343.78
0.882	0.115	0.003	0.007	0.226	0.767	1.97	0.008	247.62
0.850	0.146	0.004	0.007	0.297	0.696	2.03	0.008	247.02
0.809	0.188	0.003	0.011	0.390	0.599	2.07	0.014	152.57
0.774	0.221	0.005	0.013	0.459	0.528	2.08	0.017	123.66
0.745	0.249	0.006	0.013	0.532	0.455	2.14	0.017	122.44

الف نا یقینی‌های استاندارد u عبارت‌اند از $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ، $u(P) = 0.5 \text{ kPa}$ ، $u(w) = 0.004$



شکل ۱- منحنی حلالیت و داده‌های خطوط گره برای سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین و فشار اتمسفر. () داده‌های منحنی حلالیت، (■) داده‌های تجربی، () NRTL، (●) نقطه پلیت

جداسازی موثر اسید از محلول آبی یک مفهوم مهم در صنایع شیمیایی است. برای نشان دادن توانایی حلال در بازیابی اسید، فاکتور انتخاب‌گری (S) و ضرایب توزیع (D_i)، برای سیستم سه‌جزئی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان) با استفاده از معادله‌های ۲ و ۳ محاسبه شدند، نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. بالا بودن مقدار فاکتور انتخاب‌گری ($S \gg 1$) نشان‌دهنده ضریب توزیع بالای اسید و کارآمد بودن حلال در استخراج اسید بوتیریک از محلول آبی است.

$$D_i = \frac{w_i^{org}}{w_i^{aq}} \quad i = 1 \text{ or } 2 \quad (2)$$

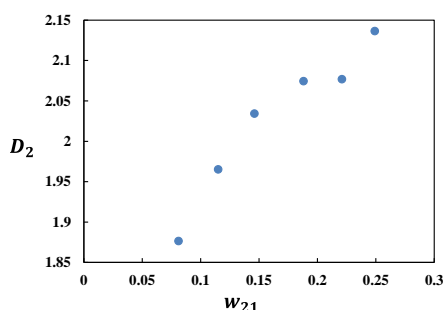
$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{w_2^{org} / w_2^{aq}}{w_1^{org} / w_1^{aq}} \quad (3)$$

داده‌ها نشان می‌دهند که حلال از قابلیت بالایی برای استخراج اسید بوتیریک از فاز آبی آن برخوردار است. تغییرات D_2 در برابر غلظت اسید بوتیریک در فاز آبی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل می‌بینید، ضرایب توزیع با افزایش غلظت اسید در فاز آبی افزایش پیدا کرده است. بالاتر از یک بودن ضرایب توزیع اسید نشان می‌دهد که حلال کمی برای خالص سازی اسید از فاز آبی نیاز است. تغییر فاکتور جداسازی (S) به‌عنوان تابعی از کسر جرمی اجزاء در فاز آبی برای سیستم سه‌تایی در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج تجربی نشان می‌دهد که n-دودکان دارای ضریب جداسازی بالایی (۳۴۳/۷۸) تا (۱۲۲/۴۴) است که این نشان‌دهنده توانایی حلال برای استخراج اسید از آب حتی در غلظت‌های بالای اسید است. تمامی فاکتورهای جداسازی از یک بزرگترند و شرط جداسازی برای تمام غلظت‌های مورد مطالعه برآورده شده است.

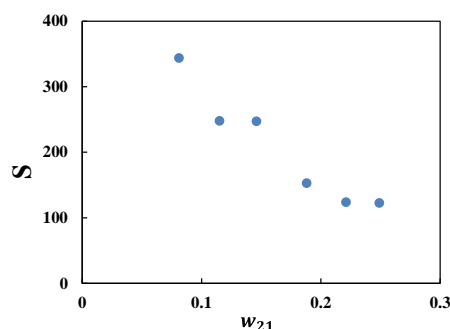
برای ارزیابی بهتر دودکان در جداسازی بوتیریک اسید در جدول ۴ مقایسه فاکتور جداسازی S با دو کار قبلی (آب + بوتیریک اسید + متیل سیکلو هگزانول) [۴۴] و (آب + بوتیریک اسید + کروزن) [۴۵] آورده شده است همان‌طور که قابل مشاهده است فاکتور جداسازی برای دودکان بیشتر از کروزن و متیل سیکلو هگزانول می‌باشد. این نشان می‌دهد دودکان حلال مناسبی برای جداسازی اسید بوتیریک در محلول آبی است.

جدول ۴-مقایسه فاکتور جداسازی دودکان با دو حلال‌های کروزن و متیل سیکلو هگزانول در استخراج بوتیریک اسید

مرجع	S	T/K	حلال
[۴۴]	103-130	293.2	کروزن
[۴۵]	32-48	293.2	متیل سیکلو هگزانول
این تحقیق	122-343	298.2	دودکان



شکل ۲- نمودار ضریب توزیع اسید (D_2) برحسب کسر وزنی اسید در فاز آبی (w_2^{aq}) برای سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان) در دمای ۲۹۸/۲ کلین و فشار اتمسفر



شکل ۳- نمودار فاکتور جداسازی (S) برحسب کسر وزنی اسید در فاز آبی (w_2^{aq}) برای سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + π -دودکان) در دمای ۲۹۸/۲ کلون و فشار اتمسفر

۳-۲- بررسی همبستگی خطی داده‌های تجربی

سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره با معادلات همبستگی اوتمر-توبیاس و هند که به ترتیب با معادله‌های ۴ و ۵ ارائه شده‌اند، تأیید شد. این دو معادله می‌توانند معیاری برای تعیین کیفیت داده‌های تجربی باشند. هرچه ضریب همبستگی (R^2) به دست آمده از این معادلات به یک نزدیک‌تر باشد، کیفیت داده‌های تجربی نیز بالاتر است.

$$\ln\left(\frac{(1-w_3^{org})}{w_3^{org}}\right) = A_1 + B_1 \ln\left(\frac{(1-w_1^{aq})}{w_1^{aq}}\right) \quad (۴)$$

$$\ln\left(\frac{w_2^{aq}}{w_1^{aq}}\right) = A_2 + B_2 \ln\left(\frac{w_2^{org}}{w_3^{org}}\right) \quad (۵)$$

در اینجا w_2^{org} و w_3^{org} به ترتیب کسرهای جرمی اسید و حلال در فاز آلی هستند. w_1^{aq} و w_2^{aq} کسر جرمی آب و اسید در فاز آبی هستند. (A_1, B_1) ثابت‌های معادلات اوتمر-توبیاس و (A_2, B_2) ثابت‌های معادله هند هستند. این پارامترها ثابت‌های عددی بوده و به نوع سامانه، درجه امتزاج‌ناپذیری و ترکیب‌های تعادلی بستگی دارند و توسط روش کمینه مربعات قابل محاسبه می‌باشند. مقادیر این پارامترها در جدول ۵ آورده شده است. همان‌طور که از جدول ۵ مشخص است، عوامل همبستگی برای سیستم بسیار نزدیک به واحد هستند ($R^2 \approx 1$)، که میزان قابلیت اطمینان بودن داده‌های خطوط گره بدست آمده را در تحقیق فعلی تأیید می‌کند.

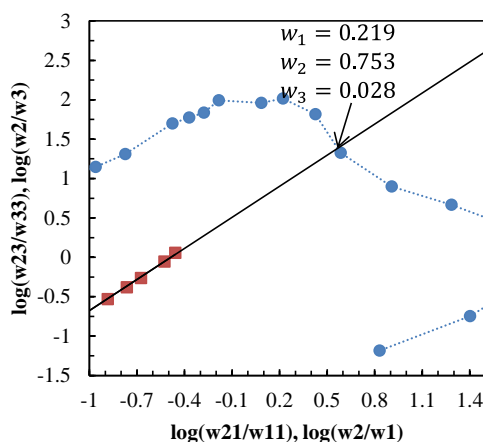
جدول ۵- ضرایب همبستگی (R^2) و پارامترهای معادله‌های اوتمر-توبیاس و هند.

پارامترهای اوتمر-توبیاس			پارامترهای هند		
A_1	B_1	R^2	A_2	B_2	R^2
1.6321	1.3991	0.9979	1.1698	-0.7178	0.9974

خطی بودن نمودارها نشان از کیفیت بالای داده‌های تعادلی به دست آمده را دارد. ضرایب برازش برای هر دو معادله بزرگ‌تر از ۰/۹۹۷ به دست آمد که ثابت می‌کند نقاط تجربی به خوبی روی یک خط قرار گرفته‌اند.

هر سیستم سه تایی نوع ۱ دارای یک نقطه پلیت است. داده‌های خطوط گره در این کار با روش [۴۶] Treybal بر روی داده‌های هند، جدول ۲، تعیین شد. برای محاسبه نقطه پلیت، داده‌های نقطه ابری و نقاط خطوط گره باید در یک نمودار رسم شوند و

برون یابی خطوط گره، نقطه پلیت را بدست می‌دهد. داده‌های نقطه‌ای نمودار مختصات هند و نقطه پلیت حاصل از برون یابی در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین مختصات این نقطه در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۴- مختصات هند برای محاسبه نقطه پلیت: (●) منحنی حلالیت، (■) داده‌های خطوط گره

۳-۳- تعیین پارامترهای برهمکنش و ضرایب فعالیت به کمک مدل سازی ترمودینامیکی

پارامترهای برهمکنش دوتایی را می‌توان با مدل سازی ترمودینامیکی در زمانی که داده‌های تجربی در دسترس است بهینه کرد. این پارامترهای دوتایی بهینه‌شده را می‌توان برای پیش‌بینی داده‌های خطوط گره به‌ویژه در ناحیه دو فازی مورد مطالعه استفاده کرد. در این مطالعه، مدل غیر تصادفی دو مایع (NRTL) برای همبستگی خطوط گره تجربی و به‌دست آوردن پارامترهای دوتایی استفاده شد. ضرایب فعالیت در این مدل به‌صورت زیر (معادله ۶) تعریف می‌شوند:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^c \left(\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \right) \right) \quad (6)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (7)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (8)$$

که در آن پارامتر برهمکنش دوتایی بین گونه‌های i و j است. این پارامتر بی‌بعد است و با استفاده از معادله ۷ قابل تعریف است. پارامتر a در بسیاری از مقالات برابر صفر در نظر گرفته می‌شود و پارامتر b نیز به کمک رابطه $b_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/R$ تعریف می‌شود. پارامتر g دارای بعد انرژی است. همچنین G_{ij} با استفاده از معادله ۸ به‌دست می‌آید. پارامتر غیر تصادفی است. این پارامتر در محلول‌های ایده‌آل برابر صفر است و بدان معنی است که تمامی مولکول‌ها به‌صورت کاملاً تصادفی توزیع می‌شوند. در نتیجه برای مخلوط‌های غیر ایده‌آل این عدد بزرگ‌تر از صفر خواهد بود و می‌توان آن را نیز بهینه کرد هرچند در بسیاری از موارد اعداد ۰/۲ یا ۰/۳ برای آن استفاده می‌شود.

به عنوان مثال بسط معادله ۶ برای ضریب فعالیت آب (γ_1) به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2 \cdot \tau_{21} \cdot G_{21} + x_3 \cdot \tau_{31} \cdot G_{31}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21} + x_3 \cdot G_{31}} \quad (9)$$

$$+ \frac{x_1}{x_1 + x_2 \cdot G_{21} + x_3 \cdot G_{31}} \cdot \left[0 - \frac{x_2 \cdot \tau_{21} \cdot G_{21} + x_3 \cdot \tau_{31} \cdot G_{31}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21} + x_3 \cdot G_{31}} \right]$$

$$+ \frac{x_2 \cdot G_{12}}{x_1 \cdot G_{12} + x_2 + x_3 \cdot G_{32}} \cdot \left[\tau_{12} - \frac{x_1 \cdot \tau_{12} \cdot G_{12} + x_3 \cdot \tau_{32} \cdot G_{32}}{x_1 \cdot G_{12} + x_2 + x_3 \cdot G_{32}} \right]$$

$$+ \frac{x_3 \cdot G_{13}}{x_1 \cdot G_{13} + x_2 \cdot G_{23} + x_3} \cdot \left[\tau_{13} - \frac{x_1 \cdot \tau_{13} \cdot G_{13} + x_2 \cdot \tau_{23} \cdot G_{23}}{x_1 \cdot G_{13} + x_2 \cdot G_{23} + x_3} \right]$$

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT} \quad (10)$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT} \quad (11)$$

$$G_{12} = \rho_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (12)$$

$$G_{21} = \rho_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (13)$$

γ_2 و γ_3 نیز به همین شکل محاسبه می‌شوند و معادله باز شده آن‌ها در مرجع ۴۴ موجود است.

داده‌های به‌دست‌آمده از این روش با داده‌های تجربی مقایسه شده است. خطوط گره همبسته شده توسط مدل NRTL در

جدول ۶ آورده شده است. مقایسه بین داده‌های تجربی و داده‌های این مدل ترمودینامیکی در شکل ۱ نشان داده شده است.

در تعادل‌های مایع-مایع، ضریب فعالیت (γ_1) برای پیش‌بینی کسر جرمی اجزاء در هر دو فاز آبی و آلی استفاده می‌شود. کسر

جرمی جزء i با استفاده از معادله ۱۴ محاسبه می‌شود:

$$\gamma_i^{aq} x_i^{aq} = \gamma_i^{org} x_i^{org} \quad (14)$$

که در آن x_i^{aq} و γ_i^{aq} به ترتیب کسر مولی و ضریب فعالیت گونه i در فاز آبی (aq) و x_i^{org} و γ_i^{org} به ترتیب کسر مولی و

ضریب فعالیت گونه i در فاز آلی (org) است.

در جدول ۶ ضرایب فعالیت به‌دست‌آمده از مدل‌سازی داده‌های ترمودینامیکی نیز آورده شده است. ضریب فعالیت آب در فاز

آبی تقریباً ثابت و در حدود یک است زیرا هیچ‌یک از دو ترکیب دیگر (اسید بوتیریک و دودکان) به مقدار قابل‌ملاحظه‌ای در آب

حل نشده و به همین خاطر ضرایب فعالیت آب در فاز آبی تغییر قابل‌ملاحظه‌ای ندارد.

ضرایب فعالیت π -دودکان در فاز آبی به‌شدت از یک انحراف مثبت نشان می‌دهد که دلیل آن عدم تشابه این حل‌شونده با فاز

آبی می‌باشد. ضرایب فعالیت اسید بوتیریک در فاز آبی از یک بزرگتر هستند اما با افزایش غلظت اسید بوتیریک در آب، این

ضرایب فعالیت به یک نزدیک‌تر می‌شود اما همچنان انحراف مثبت قابل‌ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. ضریب فعالیت اسید در فاز

آلی اما از یک کمتر است که نشان می‌دهد پیوندی قوی‌تر از حلال-حلال بین حلال آلی و حل‌شونده برقرار شده است. البته

با افزایش غلظت اسید بوتیریک، ضرایب فعالیت به سمت یک میل می‌کنند. ضرایب فعالیت آب در فاز آلی از یک بیشتر است و

انحراف مثبت قابل ملاحظه‌ای از یک نشان می‌دهند. ضرایب فعالیت n-دودکان اما بسیار به یک نزدیک بوده و با افزایش غلظت اسید روندی کاهشی داشته و در یک مورد انحراف منفی هم مشاهده می‌شود.

جدول ۶- داده‌های تعادلی خطوط گرهِ و ضرایب فعالیت به‌دست‌آمده از مدل NRTL برای سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان) در دمای ۲۹۸/۲ کلون و فشار اتمسفر.

آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + دودکان (۳)											
w_1^{aq}	w_2^{aq}	w_3^{aq}	w_1^{org}	w_2^{org}	w_3^{org}	γ_1^{aq}	γ_2^{aq}	γ_3^{aq}	γ_1^{org}	γ_2^{org}	γ_3^{org}
0.916	0.082	0.003	0.005	0.159	0.836	1.00	12.04	2133.08	24.54	0.86	1.02
0.882	0.115	0.003	0.007	0.226	0.767	1.04	11.72	1763.58	19.51	0.88	1.02
0.850	0.146	0.004	0.008	0.291	0.701	0.91	11.56	1093.90	17.82	0.91	1.01
0.822	0.174	0.004	0.009	0.349	0.642	1.04	10.73	1111.99	13.84	0.94	1.01
0.768	0.228	0.005	0.012	0.462	0.526	1.04	10.04	535.15	12.29	0.96	1.01
0.738	0.257	0.005	0.014	0.525	0.461	0.97	9.77	349.73	11.83	0.98	0.98

پارامترهای برهمکنش دوتایی بی بعد (τ_{ij}) و وابسته به دما (b_{ij}) برای مدل NRTL که از انطباق داده‌های تجربی و مدل به‌دست آمدند در جدول ۷ آورده شده است. این پارامترهای بهینه‌شده با محاسبات عددی و کمینه کردن تابع هدف که توسط سورن سن^f [۴۷] گسترش داده شد به‌دست آمده‌اند.

جدول ۷- پارامترهای برهمکنش دوتایی بی بعد (τ_{ij}) به‌دست‌آمده از مدل NRTL و جذر میانگین مربع انحرافات (rmsd) برای سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان) در دمای ۲۹۸/۲ کلون و فشار اتمسفر.

$T = 298.2 \text{ k}$	i-j	$/Kb_{ij}$	$/Kb_{ji}$	τ_{ij}	τ_{ji}	% rmsd
$\alpha_{12}=0.3$	1-2	481.95	515.96	1.62	1.73	1.11
$\alpha_{13}=0.2$	1-3	2143.46	686.93	7.19	2.30	
$\alpha_{23}=0.3$	2-3	-359.42	484.49	-1.21	1.62	

برای ارزیابی کیفیت مدل‌سازی و توانایی پارامترهای برهمکنش به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی داده‌های تجربی، در مرحله اول مقادیر جذر میانگین مربع انحرافات (rmsd)^g با استفاده از معادله ۱۵ محاسبه شد:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_m \sum_n (w_{imn}^{exp} - w_{imn}^{cal})^2}{6N}} \quad (15)$$

در این معادله n تعداد کل داده‌های تجربی w_{imn}^{exp} و w_{imn}^{cal} به ترتیب کسر وزنی‌های تجربی و محاسبه‌شده است.

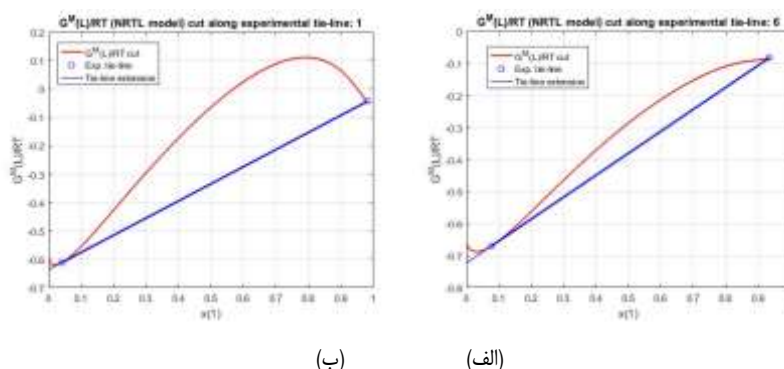
مقدار rmsd مدل NRTL برای سیستم مورد بررسی در دمای ۲۹۸/۲ کلون در جدول ۷ آورده شده است. مقدار به‌دست آمده نشان می‌دهد که داده‌های تجربی و به‌دست‌آمده از مدل به یکدیگر بسیار نزدیک هستند و کیفیت مدل‌سازی ترمودینامیکی را ثابت می‌کند.

گام دوم برای اطمینان از کیفیت مدل‌سازی، استفاده از یک نرم‌افزار با رابط کاربری گرافیکی است. مارسیا و همکارانش [۴۸] برنامه‌ای را توسعه داده‌اند که اخیراً مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. این برنامه با محاسبه منحنی انرژی آزاد گیبس

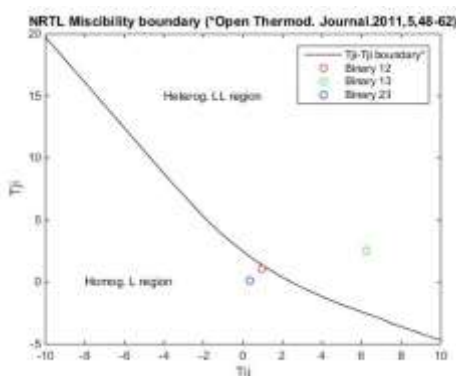
^f -Sorensen

^g root mean square deviation (rmsd)

مخلوط (G^M) از روی ضرایب برهمکنش دوتایی (T_{ij}) و انطباق خطوط گره با این منحنی تأیید می‌کند که این ضرایب از نظر ترمودینامیکی هم به خوبی توجیه‌کننده رفتار سیستم هستند. در این نرم‌افزار مقادیر اجزاء باید به صورت کسر مولی باشند. اگر پارامترهای باینری با داده‌های تجربی منسجم باشند، نمودار $G^M(L)/RT$ در برابر کسر مولی هر جزء مماس خواهد بود. شکل‌های ۵ الف و ب نمونه‌ای از نمودارهای (G^M) برای خطوط پیوندی ۱ و ۶ هستند. همان‌طور که از شکل‌ها مشاهده می‌شود، هر دو نمودار نشان می‌دهند که پارامترهای تعامل باینری استفاده‌شده منسجم هستند. آزمون دیگر برای اطمینان از دقت پارامترهای باینری استفاده از نمودار مرزی امتزاج‌پذیری است. شکل ۶ ناحیه امتزاج‌پذیری تخمین زده شده توسط پارامتر برهمکنش باینری بهینه‌شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که برهمکنش‌های به دست آمده از مدل ترمودینامیکی NRTL تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد. توضیح بیشتر آنکه زوج ۱-۲ و ۲-۳ امتزاج‌پذیری کامل دارند. همان‌طور که در شکل پیداست در منطقه یک فازی قرار گرفته‌اند و زوج ۳-۱ که امتزاج ناپذیر است در منطقه دو فازی قرار گرفته است. در واقع این شکل صرفاً از مدل‌سازی ترمودینامیکی داده‌های تجربی به دست می‌آید پس نشان می‌دهد که در واقع مدل‌سازی ترمودینامیکی تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد.



شکل ۵- منحنی انطباق انرژی آزاد گیبس مخلوط $G^M(L)/RT$ و خط گره (الف) خط گره ۱ و (ب) خط گره ۶



شکل ۶- نمودار مرزی امتزاج‌پذیری برای سیستم سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + π -دودکان)

۳- بحث و نتیجه گیری

داده‌های خطوط گره برای سامانه سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + n-دودکان) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین و فشار اتمسفری اندازه‌گیری شدند. فاکتورهای جداسازی (۳۴۳/۷۸ تا ۱۲۲/۴۴) و ضرایب توزیع (۲/۱۴ تا ۱/۸۸) برای حلال مورد بررسی به دست آمدند و هر دو پارامتر نشان دادند که n-دودکان حلال مناسبی برای استخراج کارآمد اسید بوتیریک از فاز آبی است. فاکتور جداسازی بسیار بزرگ‌تر از یک نشان می‌دهد که استخراج توسط حلال ممکن بوده و خلوص اسید استخراج شده بسیار بالا خواهد بود. هرچقدر مقدار فاکتور جداسازی حلال بزرگ‌تر باشد، حلال توانایی بیشتری در جداسازی اسید از محلول‌های آبی را دارد. البته ملاک مناسب بودن حلال، تنها فاکتور جداسازی نیست و مقدار ضریب توزیع نیز مهم است. هر چه ضریب توزیع بزرگ‌تر باشد، سبب کاهش مصرف حلال و به صرفه بودن فرایند استخراج می‌شود. ضرایب برازش معادله‌های اوتمر-توبیاس و هند بسیار نزدیک به یک بوده و تأیید کردند که خطوط گره به‌دست‌آمده از مخلوط‌های سه‌تایی قابل اعتمادند. پس از اطمینان از دقت نتایج و کیفیت آن‌ها، مدل‌سازی داده‌ها با مدل NRTL انجام شد و پارامترهای برهمکنش دوتایی برای این مدل محاسبه شد. مقدار جذر میانگین مربع انحرافات بین داده‌های تجربی و مدل ۱/۱۱ درصد به دست آمد و نشان داد که فرایند مدل‌سازی به‌خوبی انجام شده است. کیفیت پارامترهای برهمکنش دوتایی نیز با استفاده از انطباق خطوط گره‌ها و منحنی انرژی آزاد گیبس مخلوط بررسی شد و مماس بودن خطوط بر منحنی اثبات کرد که پارامترهای برهمکنش از لحاظ ترمودینامیکی قابل اعتماد است. ضرایب فعالیت بدست آمده از مدل سازی ترمودینامیکی نشان داد که اسید بوتیریک برهمکنش‌های قدرتمندی با حلال آلی برقرار می‌کند و انحراف منفی از قانون راول دارد درحالی‌که سایر ضرایب فعالیت بجز آب در فاز آبی و حلال در فاز آلی همگی انحراف مثبت نشان دادند.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت‌های ارزشمند دانشگاه گیلان در تسهیل و آماده‌سازی این کار پژوهشی صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنند.

۵- فهرست منابع

- [1] Ghani, M., Chaichi, M. J., & Valizadeh, M. (2022). Extraction and identification of terrestrial snail pheromones using liquid-liquid extraction technique followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Applied Chemistry Today*, 17(64), 105-120.
- [2] Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids* 2001 McGraw-Hill. New York, 21.
- [3] Fathi, M., Rajabi, H. R., Khajehsharifi, H., & Gorjizadeh Kohvadeh, A. (2023). Application of liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for preconcentration and spectrophotometric determination of purpurin. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 135-150.

- [4] Özmen, D. (2007). (Liquid+ liquid) equilibria of (water+ propionic acid+ dipropyl ether or diisopropyl ether) at T= 298.2 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(1), 123-127.
- [5] Ashtary, R., & Elhami, S. (2017). Extraction and Preconcentration of Pd (II) by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction from different real samples and Determination by Spectrophotometry Uv-Vis. *Applied Chemistry*, 12(44), 203-214.
- [6] Sorouraddin, S. M., Asadpour-Zeynali, K., & Fathollahi, I. (2019). Development of a green dispersive liquid-liquid microextraction method using a home-made tablet disperser for extraction and preconcentration of Co (II) and Ni (II) from high volume aqueous samples. *Applied Chemistry Today*, 14(50), 139-154.
- [7] Hasheminasab, K. S., Payehghadr, M., & Dehghan Nasab Dolatabadi, L. (2023). Use of switchable solvent liquid phase microextraction for determination of petroleum pollutants in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Applied Chemistry Today*, 17(65), 55-64.
- [8] Zigoval, J., & Šturdík, E. (2000). Advances in biotechnological production of butyric acid. *Journal of industrial Microbiology and Biotechnology*, 24, 153-160.
- [9] Li, W., Han, H. J., & Zhang, C. H. (2011). Continuous butyric acid production by corn stalk immobilized *Clostridium thermobutyricum* cells. *African Journal of Microbiology Research*, 5(6), 661-666.
- [10] Franco, W., & Pérez-Díaz, I. M. (2012). Role of selected oxidative yeasts and bacteria in cucumber secondary fermentation associated with spoilage of the fermented fruit. *Food microbiology*, 32(2), 338-344.
- [11] Yu, C., Wu, S., Zhao, Y., Zeng, Z., & Xue, W. (2017). Liquid–Liquid Equilibrium Data of Water+ Butyric Acid+{Butanal or n-Butanol} Ternary Systems at 293.15, 308.15, and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(8), 2244-2252.
- [12] Uslu, H., & Kırbaşlar, Ş. İ. (2010). Extraction of aqueous malic acid by trioctylamine extractant in various diluents. *Fluid Phase Equilibria*, 287(2), 134-140.
- [13] Zigoval, J., & Šturdík, E. (2000). Advances in biotechnological production of butyric acid. *Journal of industrial Microbiology and Biotechnology*, 24, 153-160.
- [14] Leung, R. W., & Badakhshan, A. (1987). Prediction of liquid-liquid equilibria using UNIFAC for organic acid-water-toluene systems. *Industrial & engineering chemistry research*, 26(8), 1593-1597.
- [15] Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., Asgharzadeh, S., & Dastmoozeh, N. (2011). Phase diagrams for the aqueous solutions of butyric acid with cyclohexane at different temperatures: Experimental and correlated data. *Thermochimica acta*, 523(1-2), 154-160.
- [16] Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., Janbaz, M., & Shekarsaraee, S. (2012). Experimental determination and correlation of tie line data for the system (water+ butyric acid+ methylcyclohexane) at four temperatures. *Fluid phase equilibria*, 332, 151-158.

- [17] Kırbaşlar, Ş. İ. (2006). (Liquid+ liquid) equilibria of the (water+ butyric acid+ dodecanol) ternary system. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38(6), 696-700.
- [18] Çehreli, S., & Gündođdu, T. (2011). Phase equilibria of (water-carboxylic acid-diethyl maleate) ternary liquid systems at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 303(2), 168-173.
- [19] Gilani, A. G., Amouzadeh, F., & Taki, T. (2021). A comparative study on liquid phase equilibria of aqueous mixtures of two structurally close carboxylic acids with sec-amyl alcohols at 298.2 K. *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114733.
- [20] Gilani, A. G., Amouzadeh, F., & Ghalami-Choobar, B. (2020). A comparative study of liquid-liquid equilibria for aqueous mixtures of straight chain and branched chain carboxylic acids with methyl isobutyl carbinol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 143, 106026.
- [21] Yu, C., Wu, S., Zhao, Y., Zeng, Z., & Xue, W. (2017). Liquid-Liquid Equilibrium Data of Water+ Butyric Acid+{Butanal or n-Butanol} Ternary Systems at 293.15, 308.15, and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(8), 2244-2252.
- [22] Gilani, A. G., Gilani, H. G., Saadat, S. L. S., Nasiri-Touli, E., & Peer, M. (2016). Liquid-liquid equilibrium data in aqueous solutions of propionic and butyric acids with 1-heptanol at T=(298.15, 308.15, and 318.15) K. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 1408-1415.
- [23] Gilani, A. G., Gilani, H. G., & Saadat, S. S. (2014). Solubility and tie line data for the aqueous solutions of butyric acid with 1-octanol and 2-ethyl-1-hexanol at various temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 361, 45-53.
- [24] Gilani, A. G., Gilani, H. G., Saadat, S. S., & Janbaz, M. (2013). Ternary liquid-liquid equilibrium data for the (water+ butyric acid+ n-hexane or n-hexanol) systems at T=(298.2, 308.2, and 318.2) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 60, 63-70.
- [25] Shekarsaraee, S., Nahzomi, H. T., & Nasiri-Touli, E. (2017). Phase diagrams for the system water/butyric acid/propylene carbonate at T= 293.2-313.2 K and p= 101.3 kPa. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91, 2078-2084.
- [26] Bayazıt, K., Uslu, H., Gök, A., Kırbaşlar, S. I., Santos, D., & Bamufleh, H. S. (2016). Investigation of ternary phase diagrams of (water+ butyric acid+ phenyl acetate) at different temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(3), 1313-1320.
- [27] Gilani, H. G., Ghanadzadeh Gilani, A., & Seyed Saadat, S. L. (2014). Experimental and correlational study of phase equilibria in aqueous solutions of formic and butyric acids with isoamyl acetate and methyl isoamyl ketone at T= 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(3), 917-925.
- [28] Bayazıt, K., Gök, A., Uslu, H., & Kırbaşlar, Ş. İ. (2014). Phase equilibria of (water+ butyric acid+ butyl acetate) ternary systems at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 379, 185-190.

- [29] Ghanadzadeh, H., Asgharzadeh, S., Dastmoozeh, N., & Shekarsaraee, S. (2012). Tie-line data for aqueous mixtures of butyric acid with isobutyl acetate at various temperatures. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 1615-1621.
- [30] Özmen, D. (2008). Determination and correlation of liquid-liquid equilibria for the (water+ carboxylic acid+ dimethyl maleate) ternary systems at T= 298.2 K. *Fluid phase equilibria*, 269(1-2), 12-18.
- [31] Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., Asgharzadeh, S., & Dastmoozeh, N. (2011). Phase diagrams for the aqueous solutions of butyric acid with cyclohexane at different temperatures: Experimental and correlated data. *Thermochimica acta*, 523(1-2), 154-160.
- [32] Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., Janbaz, M., & Shekarsaraee, S. (2012). Experimental determination and correlation of tie line data for the system (water+ butyric acid+ methylcyclohexane) at four temperatures. *Fluid phase equilibria*, 332, 151-158.
- [33] Gilani, H. G., Gilani, A. G., & Janbaz, M. (2013). (Liquid+ liquid) equilibria of aqueous solutions of butyric acid with n-heptane and toluene at T=(298.2, 308.2, and 318.2) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 152-159.
- [34] Gilani, A. G., Gilani, H. G., Saadat, S. S., & Janbaz, M. (2013). Ternary liquid-liquid equilibrium data for the (water+ butyric acid+ n-hexane or n-hexanol) systems at T=(298.2, 308.2, and 318.2) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 60, 63-70.
- [35] Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., Asgharzadeh, S., & Moghadam, M. (2012). Measurement and correlation of phase equilibrium data of the mixtures consisting of butyric acid, water, cyclohexanone at different temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 47, 288-294.
- [36] Lalikoglu, M., & Bilgin, M. (2014). Ternary phase diagrams for aqueous mixtures of butyric acid with several solvents: Experimental and correlated data. *Fluid Phase Equilibria*, 371, 50-56.
- [37] Gilani, H. G., Ghanadzadeh Gilani, A., & Seyed Saadat, S. L. (2014). Experimental and correlational study of phase equilibria in aqueous solutions of formic and butyric acids with isoamyl acetate and methyl isoamyl ketone at T= 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(3), 917-925.
- [38] Liu, D., Li, L., Luo, L., & Chen, Y. (2015). Liquid phase equilibria of the water+ propionic or butyric acid+ methyl tert-butyl ketone ternary systems at (298.15 and 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(9), 2612-2617.
- [39] Mehmood, Z., Haneef, I., & Udrea, F. (2018). Material selection for micro-electro-mechanical-systems (MEMS) using Ashby's approach. *Materials & design*, 157, 412-430.
- [40] Othmer, D. F., & Tobias, P. E. (1942). Liquid-liquid extraction data-toluene and acetaldehyde systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 34(6), 690-692.
- [41] Hand, D. B. (2002). Dimeric distribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 34(9), 1961-2000.

- [42] Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1), 135-144.
- [43] Taylor, B. N., & Kuyatt, C. E. (1994). Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results (Vol. 1297). Gaithersburg, MD: US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology
- [44] Shekarsaraee, S., & Bussary, B. (2021). Measurement and Modeling of Liquid-Liquid Equilibrium Data of the Ternary system (Water+ Butyric Acid+ MethylCyclohexanol) at 293.2 K. *Applied Chemistry*, 16(61), 159-174.
- [45] Parvaneh, S., & Shekarsaraee, S. (2024). Liquid–Liquid Equilibrium Study of the Ternary Systems (Water+ Propionic or Butyric Acids+ Kerosene) at T= (293.2, 303.2, and 313.2) K and Ambient Pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*.
- [46] Treybal, R. E., Weber, L. D., & Daley, J. F. (1946). The System Acetone–Water–1, 1, 2–Trichloroethane. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(8), 817-821.
- [47] Sørensen, J. M., Magnussen, T., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1979). Liquid—liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 3(1), 47-82.
- [48] Marcilla, A., Labarta, J. A., Serrano Cayuelas, M. D., & Olaya, M. D. M. (2011). GE models and algorithms for condensed phase equilibrium data regression in ternary systems: limitations and proposals.

