

BIOBUTANOL COMO COMBUSTIBLE: UNA ALTERNATIVA SUSTENTABLE

Jorge A. Moreno, Jairo A. Cubillos Lobo

Grupo de Catálisis UPTC (GC-UPTC), Escuela de Posgrados de la Facultad de Ciencias, Maestría en Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja, Boyacá, Colombia. 150003.

jorgearuro.moreno@uptc.edu.co

PALABRAS CLAVE	RESUMEN:
Biobutanol	<p>RESUMEN: El Biobutanol es un biocombustible producido a partir de la fermentación acetona-butanol-etanol (ABE). Este alcohol presenta varias ventajas con respecto al bioetanol, a saber, baja miscibilidad en el agua, baja volatilidad, menor corrosividad, mayor capacidad calorífica y además presenta la ventaja de sustituir directamente la gasolina sin necesidad de realizar modificaciones al motor. En este artículo de revisión se comparan las características químicas del butanol con la gasolina y el etanol. Dentro de las dificultades que tiene el biobutanol para realizar su producción a escala industrial, sobresale la ineficiencia en las etapas de separación y purificación. Por tanto, actualmente es imperiosa la necesidad de sustituir estos procesos, por otros más eficientes y compatibles ambientalmente. Es por ello, que en este artículo de revisión también se discutirán técnicas de separación que están bien sea en desarrollo o en auge, tales como: la pervaporación, el arrastre con gas, la extracción líquido-líquido, la adsorción y la osmosis inversa.</p>
Bioetanol	
Producción	
Refinación	
Combustible	

BIOBUTANOL AS FUEL: A SUSTAINABLE ALTERNATIVE

KEYWORDS

KEYWORDS	ABSTRACT:
Biobutanol	<p>ABSTRACT: Biobutanol is a biofuel produced from the acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation. This alcohol has several advantages over bioethanol, as it has low miscibility in water, low volatility, less corrosivity, greater heat capacity and also has the advantage of directly replacing gasoline without having to make modifications to the engine. This review article compares the chemical characteristics of butanol with gasoline and ethanol. Within the difficulties that biobutanol has to carry out its production on an industrial scale, the inefficiency in the stages of separation and purification stands out. Therefore, it is now imperative to replace these processes with more efficient and environmentally compatible ones. It is for this reason that this review article will also discuss separation techniques that are either developing or booming, such as: pervaporation, gas stripping, liquid-liquid extraction, adsorption and reverse osmosis.</p>
Bioethanol	
Production	
Refining	
Fuel	

INTRODUCCION

Actualmente crece la preocupación mundial por el impacto ambiental que están generando los combustibles fósiles, por lo que muchos países han creado políticas de uso de biocombustibles para reducir las emisiones contaminantes que se generan en los motores de los autos, razón por la cual es necesario investigar sobre nuevas alternativas energéticas para dar solución a esta problemática. Una de las posibles soluciones es el uso bioalcoholes como el metanol, etanol y butanol, para oxigenar la gasolina; estos alcoholes se generan a partir de biomasa obtenida de cultivos energéticos o residuos orgánicos, lo que quiere decir que son productos renovables, y en el caso de utilizar biomasa como materia prima, no compite con la seguridad alimentaria y son biodegradables [1]. El metanol es producido a partir del carbón o de la gasificación de residuos orgánicos. En el caso del etanol y del butanol son producidos a partir de la fermentación de azúcares provenientes de caña de azúcar, maíz, remolacha y residuos vegetales agrícolas o industriales.

El biobutanol presenta ventajas sobre otros biocombustibles como el etanol y el metanol, debido a su alto contenido energético por unidad de masa, reflejándose en un mayor rendimiento del combustible, ya que presenta una molécula más grande con mayor número de átomos de carbono [2]; mayor compatibilidad con la gasolina y menor miscibilidad en el agua (reduciendo el problema de la separación de fases en presencia

de agua y la corrosión que causa ésta). A pesar de las ventajas que presenta este biocombustible, existen problemas aún sin resolver en los procesos de producción de éste, como la baja concentración del biobutanol en el caldo de fermentación, debido a que causa la inhibición del crecimiento microbiano [3]. Lo anterior, incrementa los costos energéticos y económicos del proceso al momento de realizar su recuperación. Es por ello, que varios esfuerzos están dirigidos a integrar el proceso de fermentación con un sistema de separación *in-situ* que se adecue a las condiciones reales de la fermentación, y de esta manera retirar los solventes que evitan la inhibición del crecimiento y aumentan la producción del butanol y el rendimiento global de la fermentación [4].

DISCUSIÓN

El Butanol y sus propiedades

El butanol es un alcohol, por ende, posee un grupo hidroxilo (OH) enlazado a uno de los átomos de carbono primario que posee. Debido a esta cantidad de átomos de carbono, el butanol es capaz de formar diferentes estructuras, ya sea lineal o ramificada, y por ello se forman diferentes isómeros de cadena dependiendo de donde se encuentre ubicado el grupo hidroxilo. Los isómeros de cadena del butanol son 4 y podemos ver sus estructuras en la figura 1.

El n-butanol es el compuesto más abundante de los isómeros del butanol, tiene una cadena lineal con el grupo hidroxilo en uno de los carbonos terminales. Los principales usos industriales de este isómero son: disolventes para pinturas, colorantes, resinas y plásticos; es un plastificante del PVC al convertirse en ftalato de di-n-butilo. Adicionalmente, se utiliza como intermediario en productos químicos como los, ésteres butílicos, productos farmacéuticos y como aditivo de la gasolina. El siguiente isómero lineal es el 2-butanol o sec-butanol, pero en este caso el grupo hidroxilo se encuentra en uno de los carbonos intermedios y se utiliza como solvente directo en pinturas, gomas y barnices, como intermediario en la producción de butanonas, perfumes, tintes, fluidos hidráulicos, saborizantes y solvente para la extracción de esencias frutales.

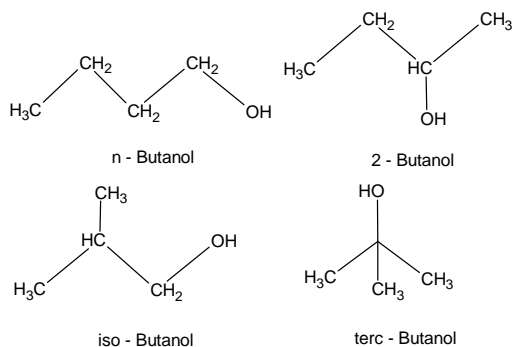


Figura 1. Isómeros del butanol

El Iso-butanol es un isómero ramificado con el grupo hidroxilo ubicado en el carbono terminal, se utiliza como aditivo para la gasolina, como solvente industrial para pinturas. También se usa como ingrediente para la fabricación de tintas y removedores industriales y de pinturas. Por último está el ter-butanol, otro isómero ramificado que tiene el grupo hidroxilo enlazado al carbono central, sus usos son: solvente y limpiador industrial, removedor de pinturas, aditivo de la gasolina para aumentar la oxigenación de esta y el octanaje y desnaturizante para el etanol. La diferencia en cuanto a los usos que se le dan a los isómeros viene dada por las propiedades de cada uno, que cambian debido a su estructura química como se puede ver en la tabla 1, donde se muestra las características de cada uno de los isómeros del butanol, el etanol y la gasolina.

El isómero utilizado como aditivo para la gasolina y que resulta después de la fermentación del material lignocelulósico es el n-butanol, por eso es el que se debe comparar frente al etanol y la gasolina. A partir de esta comparación se puede estimar el potencial del n-butanol como combustible. Entre las características más importantes de un combustible

tenemos la capacidad calorífica, el n-butanol tiene un mayor poder calorífico que el etanol, representado por sus 2 átomos de carbono adicionales, generando una mayor cantidad de energía, casi un 50% más, lo que se traduce en mayor eficiencia al obtenerse mejor rendimiento de kilómetros por galón de combustible. Otra ventaja que tiene es la reducción del peligro por ignición, ya que el calor de vaporización del n-butanol es mejor que la del etanol y mejorando el arranque en frío del motor.

Otras ventajas que podemos encontrar, es que el n-butanol por tener una cadena más larga de carbonos es una molécula más pesada y por ello se reduce la presión de vapor del compuesto lo que se refleja en menores pérdidas y la necesidad de preparar mezclas especiales cuando la temperatura del medio es alta; al incrementar el número de carbonos se reduce la polaridad de la molécula aumentando así la solubilidad con compuestos apolares como la gasolina y el diésel. La viscosidad es otro punto de comparación, debido a la reducción del desgaste en el motor y de la bomba de gasolina al aumentar ésta, y en el caso del n-butanol es 2,3 veces mayor que la del etanol casi un. El n-butanol tiene un número de octano mayor al que posee el etanol, lo que le permite una mejor compresión y mayor rendimiento del motor al momento de hacer la combustión.

El n-butanol tiene menos tolerancia al agua que el etanol, lo que se traduce en menor corrosividad tanto para el automóvil como para los procesos de transporte, permitiendo la utilización de tuberías para transportarlo, en contraste al etanol que debe ser transportado en contenedores. Adicionalmente, el n-butanol reduce los problemas de almacenaje por el mismo problema de corrosión.

Actualmente, el biocombustible utilizado es el bioetanol, pero eso no representa un grave problema al momento de migrar a la producción del biobutanol, ya que maneja las mismas fuentes de azúcares para la fermentación, la cual es similar, solo hay que sustituir el tipo de levaduras de *Saccharomyces cerevisiae* a *Clostridium* [7]. Por último, las condiciones del proceso de enriquecimiento, son muy similares. En la actualidad se utiliza un proceso de destilación, seguido por otro de deshidratación debido a la formación del azeótropo entre el agua y el alcohol.

El n-butanol no es perfecto, tiene sus ventajas, pero también trae desventajas en el proceso para ser utilizado como combustible, aunque el poder calorífico es mayor que el etanol, este no se puede considerar como un sustituto directo de la gasolina, debido a que sigue representando un bajo poder calorífico, reduciendo así la eficiencia del motor. Algunos de los sistemas de combustión basados en gasolina no son compatibles con alcoholes, por ello es necesario un tipo de conversión del motor, generando costos en la adecuación del sistema.

Tabla 1. Características de los isómeros del Butanol, el etanol y la gasolina [5,6]

	1-butanol	2-butanol	Terc- butanol	ISO- butanol	Etanol	Gasolina
Densidad (kg/m ³)	809,8	806,3	788,7	801,8	790	720-780
Número de octano	96	101	105	113	108	80-99
Temperatura de ebullición (°C)	117,7	99,5	82,4	108	78,4	25-215
Entalpía de vaporización (kJ/kg) en T _{ebullición}	582	551	527	566	904	380-500
Temperatura de auto-ignición (°C)	343	406,1	477,8	415,6	434	300
Contenido de oxígeno (% peso)	21,6	21,6	21,6	21,6	34,8	-
Límites de inflamabilidad vol.%	1,4 - 11,2	1,7-9,8	2,4-8	1,2 - 10,9	4,3 - 19	0,6 - 8
Viscosidad mPa a 25 °C	2,544	3,096	-	4,312	1,08	0,4-0,8

DISCUSIÓN

Producción del Biobutanol

El n-butanol fue producido comercialmente cuando se logró aislar la cepa *Clostridium acetobutylicum* en 1912 [8], lo que trajo consigo la primera planta de producción de acetona a partir de almidón, por el proceso de fermentación acetona-butanol-etanol (ABE) [9]. Durante la primera guerra mundial la demanda de este proceso no era para la producción del El n-butanol sino para la obtención de acetona. Por esta razón se empezaron a construir plantas para la producción de acetona en el Reino Unido y en Francia utilizando maíz como sustrato para la fermentación. En el caso de la India fue utilizado el arroz. Durante el transcurso de la guerra, el n-butanol se consideró como un subproducto innecesario y sin valor agregado por lo que se consideró abandonar este proceso, debido a que se producía más n-butanol que acetona. Además, los microorganismos productores tienen una heterofermentación, donde se produce en una relación molar 3:6:1 de acetona, butanol y etanol, respectivamente [10].

La demanda creciente del n-butanol ocurrió en el periodo posguerra, debido al desarrollo de la industria automotriz y del caucho [11]. Aunque el crecimiento de esta industria se vio afectada por el desarrollo de la industria petroquímica de los años 60, haciendo más costoso la obtención del n-butanol a partir del material vegetal, dado que los costos de la síntesis a partir del petróleo eran mucho más económicos [12].

La investigación de los biocombustibles se retoma después de la crisis del petróleo, buscando alternativas energéticas, llevando la iniciativa el bioetanol. Durante este desarrollo surgieron las desventajas ya antes mencionadas, aunque debido a problemas como la producción de varios metabolitos y los bajos rendimientos que tenía la fermentación ABE, el etanol tuvo la prioridad en este desarrollo, ya que alcanzaba rendimientos hasta de un 15% [13], el cual era mayor a los alcanzados en la producción del n-butanol.

Los microorganismos encargados de la fermentación ABE son las bacterias Gram Positivas, generalmente anaerobias [14]. El proceso se lleva a cabo en una fermentación de 2 fases, en la primera se producen ácidos, acetatos, el butirato y anhídrido carbónico. En esta fase se da el crecimiento celular. En la segunda fase, los metabolitos producidos en la primera fase son transformados en acetona, n-butanol y etanol como se puede ver en la figura 2. Uno de los factores que más afecta el rendimiento de la fermentación es la inhibición del crecimiento celular por los solventes que se producen, ya que al alcanzar una concentración alrededor de 20 g/L [15], los microorganismos dejan de realizar la ruta metabólica. Por esta razón se han realizado estudios donde se modifica el metabolismo de los microorganismos y sus características para aumentar la tolerancia al n-butanol, ampliar la gama de sustratos que se pueden utilizar y la producción selectiva hacia el n-butanol, garantizando así aumentar la concentración final y la eficiencia de la fermentación. En este caso la producción selectiva hacia el n-butanol, se realiza modificando la ruta metabólica, dándole prioridad a la formación del butiril-CoA (precursor del n-butanol) en vez del acetoacetato y con esto reducir la formación de la acetona y aumentar la del n-butanol.

En pocas palabras, las desventajas en cuanto a la producción industrial del biobutanol y que lo hacen poco competitivo económicamente son el bajo rendimiento de la fermentación, por la producción de solventes inhibidores de crecimiento celular, la heterofermentación y el tratamiento para purificar el n-butanol. Por lo anterior, es necesario el diseño de nuevos y más eficientes procesos de separación, ya que actualmente los indicadores globales no presentan una eficiencia energética alta, debido a que se utilizan procesos de separación como la destilación, proceso que demanda altos requerimientos energéticos, por manejar temperaturas alrededor de los 100°C, ya que el proceso busca vaporizar el agua presentando el agravante de alcanzar un máximo de

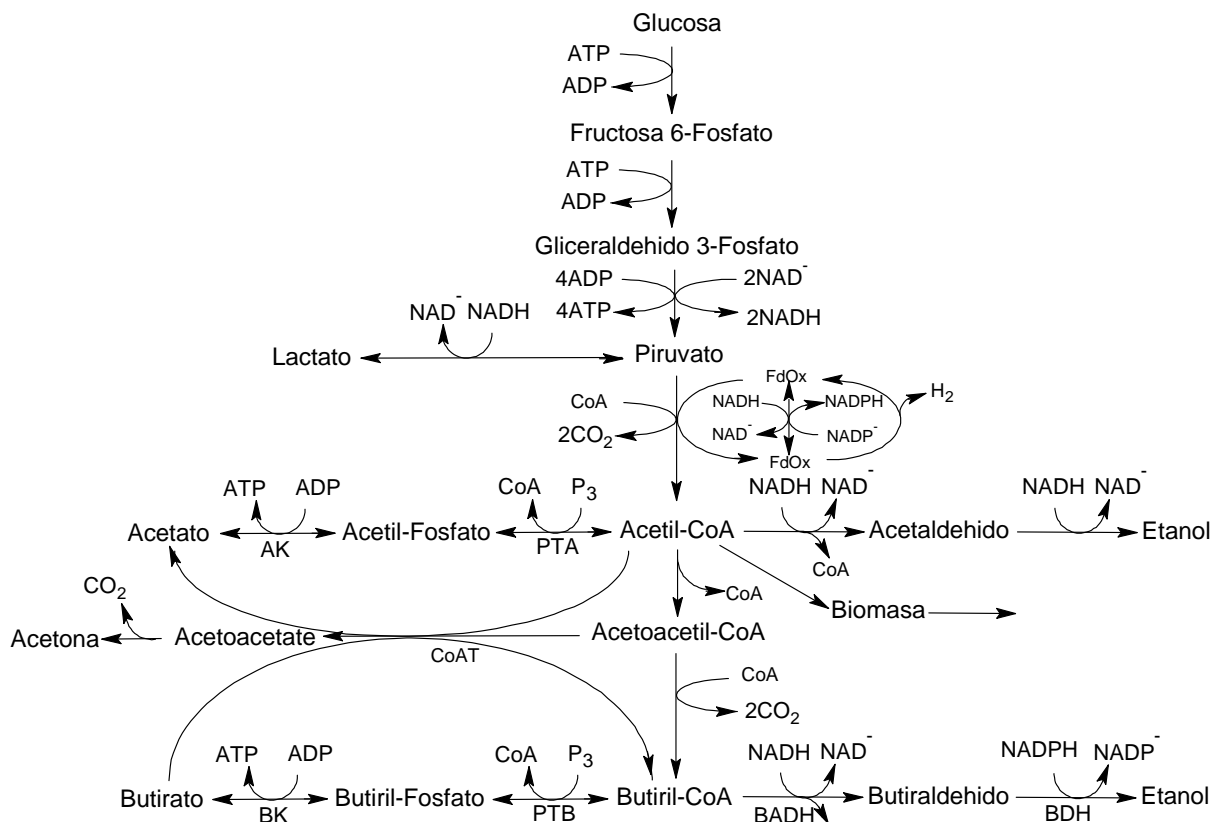


Figura 2. Ruta metabólica en *Clostridium acetobutylicum* [8]

separación de aproximadamente del 96%WT de pureza de biobutanol, el porcentaje restante es agua que existe formando un azeótropo con el n-butanol en este punto [16]. Por ello es necesario un proceso adicional para alcanzar una pureza del 99,6 %WT de n-butanol, con el propósito de poderlo mezclar con la gasolina y proteger el motor de combustión de daños por corrosión.

Por eso se ha empezado a investigar en métodos de separación no convencionales, tales como: el arrastre con gas, la extracción líquido-líquido, la adsorción y la pervaporación. En estos procesos no ocurre la formación del azeótropo y no requiere de grandes cantidades de energía para operar [17], representando una solución integral a las desventajas de la producción del n-butanol, ya que además son potenciales procesos para la purificación de este, brindan la posibilidad de integrar el proceso de purificación a la fermentación, y de esta manera aumentar los rendimientos de esta al retirar los solventes inhibidores que se producen [18] y aumentando la producción en este caso de la mezcla ABE.

Arrastre con gas

Es un proceso que consiste en hacer burbujear una corriente gaseosa dentro del seno de un líquido con el fin de retirar un compuesto de interés desde la fase líquida a la fase gaseosa. En este caso al caldo de fermentación, fase líquida, se pone en contacto con una corriente gaseosa libre de oxígeno, debido a que la fermentación ABE es un proceso anaerobio y como la idea es retirar el solvente de la mezcla, la corriente gaseosa retira la acetona, el n-butanol y el etanol, aunque también arrastra algunas trazas de agua. Seguido al anterior proceso, la corriente de gas se enfría con el propósito de condensar los solventes retirados del caldo de fermentación y de esta manera la corriente gaseosa es dispuesta para ser recirculada al fermentador, con lo que se busca aumentar la eficiencia de recuperación de estos solventes (ver figura 3). Sin embargo, en este proceso, la corriente gaseosa presenta baja selectividad, lo cual requiere altos flujos de gas, lo cual sumado a los requerimientos energéticos en la etapa de condensación, hacen poco atractivo a este proceso por los altos costos de operación [19]. Algunos de los gases más utilizados son el nitrógeno o gases de fermentación como el dióxido de carbono o el hidrógeno. La circulación de estos gases se realiza durante el proceso de fermentación hasta que se consuma la glucosa en casi su totalidad.

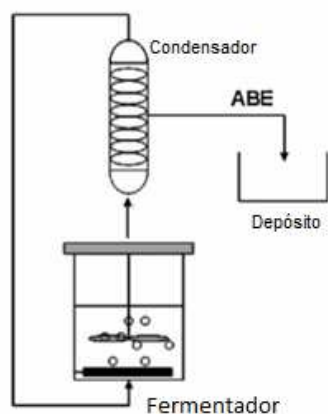


Figura 3. Sistema integrado de fermentación y separación por arrastre con gas [20]

Extracción líquido-líquido

la extracción líquido-líquido consisten en mezclar el caldo de fermentación con un solvente orgánico inmiscible con el agua y de baja toxicidad para los microorganismos. Este solvente debe ser altamente selectivo para retirar el n-butanol desde el caldo de fermentación. Actualmente, muchos trabajos han reportado el uso de alcohol oleico o biodiesel [21]. Existen 2 tipos de extracción líquido-líquido, una se puede llevar a cabo directamente en el fermentador. El segundo tipo, es utilizando una columna de extracción independiente, donde el caldo de fermentación libre de microorganismos se hace circular por dicha columna, como se muestra en la figura 4. Al utilizar la columna independiente los microorganismos no estarán en contacto con el solvente, y por eso se puede utilizar un solvente altamente selectivo y no importará la toxicidad de este. Una vez terminado el proceso, la corriente acuosa es recirculada al fermentador. Las dificultades de este proceso son: la pérdida del solvente por volatilidad y sus altos costos, la toxicidad para los microorganismos y la formación de emulsiones difíciles de romper [22].

Adsorción

La adsorción es una técnica donde el n-butanol presente en el caldo de fermentación, es adsorbido por un material poroso de alta afinidad con la molécula a separar. Después de saturar el material adsorbente, el material adsorbido se libera y se recupera bien sea por aumentar la temperatura o utilizando un disolvente altamente selectivo a n-butanol.

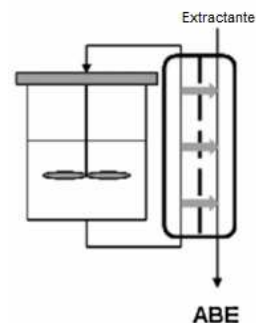


Figura 4. Sistema integrado de fermentación y separación por extracción líquido-líquido [20]

De esta manera, se obtiene una solución concentrada en n-butanol. Este tipo de separación es ampliamente estudiado debido a su fácil implementación y bajo consumo energético. Entre los materiales adsorbentes, se prefieren aquellos que presentan carácter hidrofóbico, tales como: las resinas poliméricas y zeolitas como la silicalita [23]. La desventaja que tiene este proceso, es la retención de productos intermedios de la fermentación como el ácido butírico o el butaraldehído, lo que influye directamente en el rendimiento de la fermentación, ya que retira los intermedios necesarios para la producción del n-butanol y los otros solventes, haciéndolo poco selectivo hacia el n-butanol y de rápida saturación del material, por la adsorción de los productos e intermedios.

Pervaporación

La pervaporación es un proceso de separación no convencional, donde se separa de una mezcla líquida uno o varios componentes, en este caso el *n*-butanol, la acetona y el etanol del caldo de fermentación, al realizar una vaporización instantánea cuando el caldo de fermentación se pone en contacto con una membrana. Los componentes en estado de vapor son adsorbidos por la membrana y la atraviesan por un proceso de difusión, acompañado de una desorción en lado opuesto de la membrana que estuvo en contacto con la mezcla a separar [24]. La corriente gaseosa que atraviesa la membrana se llama permeado, este permeado es condensado para recoger posteriormente el solvente recuperado [25]. La fuerza impulsora de los fenómenos de transferencia de masa, se da por la presión de vacío que se debe aplicar en la cara opuesta a la mezcla líquida. Las membranas utilizadas en este proceso deben ser hidrofóbicas y afines con el *n*-butanol, ya que se desea separar este del agua. En la actualidad se realizan estudios utilizando materiales poliméricos como el poliácridonitrilo y el polidimetilsiloxano [26]; y materiales inorgánicos como zeolitas hidrofóbicas tipo silicalita [15], materiales que representan ventajas importantes, debido a que no son tóxicos y no interfieren en el proceso de fermentación, además de ser altamente selectivos. El proceso es altamente eficiente al momento de separar mezclas azeotrópicas como las que se presentan en mezclas alcohol-agua. Este proceso se ha logrado acoplar efectivamente al proceso de fermentación, minimizando la inhibición por la remoción continua de los productos de fermentación, mejorando así la eficiencia del proceso [27]. La desventaja del proceso, es el requerimiento de áreas relativamente grandes de membrana para que el proceso sea altamente eficiente. Uno de los aspectos claves de la membrana es su espesor y selectividad para poder obtener un buen flux del producto de interés. En la figura 5 se ve la disposición para el proceso de fermentación pervaporación simultánea.

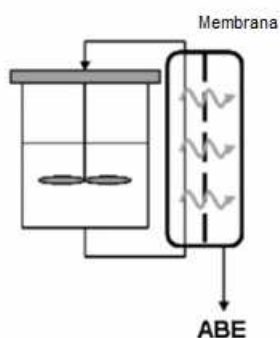


Figura 5. Sistema integrado de fermentación y separación por pervaporación [20]

Conclusiones

En la revisión de las propiedades del *n*-butanol frente al etanol, se aprecia el potencial que tiene el biobutanol como combustible renovable, porque supera los inconvenientes que presenta el etanol, ya que tiene una capacidad calorífica mayor con menor volatilidad, tiene mejor solubilidad con la gasolina y es un posible aditivo para el diésel sin la utilización de otros solventes, haciéndolo un combustible más seguro para el uso de altas temperaturas, además que tiene ventajas en cuanto a su transporte, por la posibilidad de utilizar sistemas de conducción convencionales. La migración en el proceso de producción del etanol al *n*-butanol se puede hacer de manera fácil, debido a que se utilizan las mismas materias primas agrícolas y los cambios por adaptación en el proceso son menores.

Todavía existen dificultades para el uso industrial del *n*-butanol, dificultades en su proceso de producción que se refleja en los bajos rendimientos de la fermentación y sus altos costos de purificación, por eso es necesario buscar alternativas viables para hacer más eficiente este proceso, como la ingeniería genética de las cepas de microorganismos para modificar su ruta catalítica y sus características de selectividad y estabilidad a ambientes tóxicos, o procesos de separación *in situ* para la remoción de los solventes.

REFERENCIAS

- [1] B. Dawoud, E. Amer, D. Gross, "Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage", *Int. J. Energy Res.* 31, **2007**, 135–147.
- [2] L.G. Pereira, M.O.S. Dias, T.L. Junqueira, L.G. Pavanello, M.F. Chagas, O. Cavalett, R. Maciel Filho, A. Bonomi, "Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part II: Integration to a second generation sugarcane distillery", *Chem. Eng. Res. Des.* 92, **2014**, 1452–1462.
- [3] X. Kong, A. He, J. Zhao, H. Wu, M. Jiang, "Efficient acetone-butanol-ethanol production (ABE) by *Clostridium acetobutylicum* XY16 immobilized on chemically modified sugarcane bagasse", *Bioprocess Biosyst. Eng.* 38, **2015**, 1365–1372.
- [4] K. Kraemer, A. Harwardt, R. Bronneberg, W. Marquardt, "Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process", *Comput. Chem. Eng.* 35, **2011**, 949–963.
- [5] T. Wallner, S.A. Miers, S. McConnell, "A Comparison of Ethanol and Butanol as Oxygenates Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine", *J. Eng. Gas Turbines Power.* 131, **2009**, 32802-1–32802-9.
- [6] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.F.F. Lee, J. Ji, "Progress in the production and application of *n*-butanol as a biofuel", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, **2011**, 4080–4106.
- [7] A. Kujawska, J. Kujawski, M. Bryjak, W. Kujawski, "ABE fermentation products recovery methods — A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 48, **2015** 648–661.
- [8] J.J. Obando, C.A. Cardona, "Análisis de la producción de biobutanol en la fermentación acetobutílica con *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 ATCC13564", *Rev. Fac. Ing.* **2011**, 36–45.
- [9] D. Antoni, V. V. Zverlov, W.H. Schwarz, "Biofuels from microbes, Appl". *Microbiol. Biotechnol.* 77, **2007**, 23–35.
- [10] C. Xue, G.Q. Du, J.X. Sun, L.J. Chen, S.S. Gao, M.L. Yu, S.T. Yang, F.W. Bai, "Characterization of gas stripping and its integration with acetone-butanol-ethanol fermentation for high-efficient butanol production and recovery", *Biochem. Eng. J.* 83, **2014**, 55–61.
- [11] D.T. Jones, D.R. Woods, "Acetone-butanol fermentation revisited", *Microbiol. Rev.* 50, **1986**, 484–524.
- [12] C. Álvarez, "Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional", *Econ. Inf.* 359, **2009**, 63–89.
- [13] A.J.A. van Maris, D.A. Abbott, E. Bellissimi, J. van den Brink, M. Kuyper, M.A.H. Luttik, H.W. Wisselink, W.A. Scheffers, J.P. van Dijken, J.T. Pronk, "Alcoholic fermentation of carbon sources in biomass hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*: Current status", *Antonie van Leeuwenhoek, Int. J. Gen. Mol. Microbiol.* 90, **2006**, 391–418.
- [14] P. Durre, *Handbook on clostridia*, Taylor & F, CRC Pres, New York, **2005**.

- [15] T. Ikegami, H. Yanagishita, D. Kitamoto, K. Haraya, T. Nakane, H. Matsuda, N. Koura, T. Sano, "Production of highly concentrated ethanol in a coupled fermentation/pervaporation process using silicalite membranes", *Biotechnol. Tech.* 11, **1997**, 921-924.
- [16] K. Srinivasan, K. Palanivelu, A. Navaneetha Gopalakrishnan, "Recovery of 1-butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation", *Chem. Eng. Sci.* 62, **2007** 2905-2914.
- [17] N. Abdehagh, F.H. Tezel, J. Thibault, "Separation techniques in butanol production: Challenges and developments", *Biomass and Bioenergy.* 60, **2014**, 222-246.
- [18] C. Xue, D. Yang, G. Du, L. Chen, J. Ren, F. Bai, "Evaluation of hydrophobic micro □ zeolite □ mixed matrix membrane and integrated with acetone - butanol - ethanol fermentation for enhanced butanol production", *Biotechnol. Biofuels.* **2015**, 1-9.
- [19] T.C. Ezeji, N. Qureshi, H.P. Blaschek, "Acetone butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: Reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 63, **2004**, 653-658.
- [20] S.Y. Lee, J.H. Park, S.H. Jang, L.K. Nielsen, J. Kim, K.S. Jung, "Fermentative butanol production by clostridia", *Biotechnol. Bioeng.* 101, **2008**, 209-228.
- [21] K.M. Lu, Y.S. Chiang, Y.R. Wang, R.Y. Chein, S.Y. Li, "Performance of fed-batch acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation coupled with the integrated in situ extraction-gas stripping process and the fractional condensation", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60 **2016**, 119-123.
- [22] G. Bumbac, a M. Dumitrescu, "Process modelling and simulation for 1-butanol removing from fermentation broth by extraction with oleyl alcohol", *Rev. Chim.* 63, **2012**, 727-729.
- [23] H.J. Huang, S. Ramaswamy, Y. Liu, "Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass", *Sep. Purif. Technol.* 132, **2014**, 513-540.
- [24] P.D. Chapman, T. Oliveira, A.G. Livingston, K. Li, "Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation", *J. Memb. Sci.* 318, **2008**, 5-37.
- [25] J. Fontalvo, P. Cuellar, J.M.K. Timmer, M.A.G. Vorstman, J.G. Wijers, J.T.F. Keurentjes, "Comparing pervaporation and vapor permeation hybrid distillation processes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, **2005**, 5259-5266.
- [26] Z. Dong, G. Liu, S. Liu, Z. Liu, W. Jin, "High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery", *J. Memb. Sci.* 450, **2014**, 38-47.
- [27] C. Shin, Z.C. Baer, X.C. Chen, A.E. Ozcam, D.S. Clark, N.P. Balsara, "Block copolymer pervaporation membrane for in situ product removal during acetone-butanol-ethanol fermentation", *J. Memb. Sci.* 484, **2015**, 57-63.