Naturaleza y TECNOLOGÍA
Número Especial "Pasado, presente y futuro del PSE y sus aplicaciones"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

¿DESTILACIÓN O PROCESOS HÍBRIDOS? EL DILEMA ENERGÉTICO EN LA PURIFICACIÓN DE BIOBUTANOL

Eduardo Sánchez-Ramírez [a,*], Juan José Quiroz-Ramírez [b], Brenda Huerta-Rosas [a], Martha Patricia Calderón-Alvarado [a], Jesús Manuel Nuñez-López [a], Maricruz Juárez-García [a], Juan Gabriel Segovia-Hernández [a]

[a] Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Guanajuato, 36050, México. eduardo.sanchez@ugto.mx

[b] CONACyT – CIATEC A.C. Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Omega 201 Col. Industrial Delta, León 37545, México.

Resumen

La destilación es una tecnología ampliamente conocida que, históricamente, ha sido utilizada en la industria de los biocombustibles para separar y purificar etanol a partir del caldo de fermentación, y que también fue común en plantas de butanol hasta la década de 1980. Sin embargo, el resurgimiento del butanol como parte de las plataformas renovables de cuatro carbonos y de los biocombustibles avanzados ha llevado a replantear si la destilación sigue siendo la mejor opción para las nuevas plantas de producción de butanol. Aunque es un proceso eficaz, la destilación consume grandes cantidades de energía, lo que resulta especialmente problemático en el caso del butanol debido a las bajas concentraciones que se obtienen en el caldo de fermentación, que suelen ser del orden de 10–15 g/L. Esta diferencia, en comparación con la fermentación etanólica, incrementa de manera significativa el consumo de vapor en las plantas de butanol, llegando en algunos casos a ser hasta tres veces mayor que en plantas equivalentes de etanol. Como consecuencia, se generan mayores emisiones de carbono, especialmente cuando las plantas de biocombustibles operan con gas natural como fuente de energía. Para enfrentar estos retos y mejorar la eficiencia energética y la descarbonización del proceso, se han desarrollado sistemas de destilación con integración térmica. Asimismo, la electrificación de los sistemas de calentamiento mediante recompresión de vapor, sobre todo en regiones donde la electricidad proviene cada vez más de fuentes renovables, se perfila como una estrategia viable. Además, se han propuesto tecnologías alternativas de separación para

las futuras plantas de butanol, como los procesos basados en membranas y la extracción líquido-líquido. En este artículo se analiza la evolución de la destilación y de las tecnologías alternativas de separación en la etapa de purificación, evaluando su desempeño desde el punto de vista de la eficiencia energética.

Palabras clave: Biobutanol; Destilación; Procesos Híbridos; Energía.

DISTILLATION OR HYBRID PROCESSES? THE ENERGY DILEMMA IN BIOBUTANOL PURIFICATION

Abstract

Distillation is a widely known technology that has historically been used in the biofuel industry to separate and purify ethanol from fermentation broth and was also common in butanol plants until the 1980s. However, the resurgence of butanol as part of renewable four-carbon platforms and advanced biofuels has led to a rethinking of whether distillation is still the best option for new butanol production plants. Although it is an effective process, distillation consumes large amounts of energy, which is particularly problematic in the case of butanol due to the low concentrations obtained in the fermentation broth, which are typically in the range of 10–15 g/L. This difference, compared to ethanol fermentation, significantly increases steam consumption in butanol plants, in some cases up to three times higher than in equivalent ethanol plants. As a result, higher carbon emissions are generated, especially when biofuel plants operate with natural gas as an energy source. To address these challenges and improve energy efficiency and decarbonization of the process, distillation systems with thermal integration have been developed. Likewise, the electrification of heating systems through steam recompression, especially in regions where electricity increasingly comes from renewable sources, is emerging as a viable strategy. In addition, alternative separation technologies have been proposed for future butanol plants, such as membrane-based processes and liquid-liquid extraction. This article analyzes the evolution of distillation and alternative separation technologies in the purification stage, evaluating their performance from an energy efficiency perspective.

Keywords: Biobutanol; Distillation; Hybrid Processes; Energy.

Número Especial "Pasado, presente y futuro del PSE y sus aplicaciones"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

1. Introducción: Butanol

El butanol comprende cuatro alcoholes isoméricos, todos con la fórmula C_4H_9OH: n-butanol, sec-butanol, isobutanol y tert-butanol. Se trata de líquidos incoloros, inflamables y con un olor característico, que se utilizan ampliamente como disolventes e intermediarios en distintas industrias. En particular, el n-butanol y el sec-butanol son isómeros lineales empleados principalmente como disolventes y en procesos de síntesis química (Jin y col., 2011). En el siglo XXI se ha observado un renovado interés en el butanol, impulsado por su potencial como biocombustible. La fermentación microbiana, especialmente aquella que utiliza ciertas cepas de bacterias del género Clostridium, surgió como una vía prometedora para convertir azúcares en butanol, en línea con los objetivos de sostenibilidad y la búsqueda de fuentes de energía renovables. Su mayor contenido energético, su menor afinidad por el agua y su compatibilidad con la infraestructura existente llamaron la atención tanto de la industria como de la comunidad científica. Diversas empresas comenzaron a invertir en el escalamiento de los procesos de producción, explorando diferentes materias primas, entre ellas azúcares, cultivos ricos en almidón y biomasa lignocelulósica.

Las propiedades físicas favorables del butanol, como su alto punto de ebullición y sus ventajas en términos de seguridad, lo convierten en una alternativa atractiva frente a la gasolina (Shi y col., 2020). En la Tabla 1 se resumen algunas características clave de la gasolina, el diésel, el etanol y el n-butanol, a modo de referencia.

2. Proceso de producción de biobutanol

El proceso de producción de biobutanol consta de varias etapas y se basa principalmente en la fermentación microbiana. De manera general, el proceso completo incluye la selección de la materia prima, su pretratamiento, la hidrólisis, la fermentación y, finalmente, las etapas de separación y purificación. En la Figura 1 se muestra un diagrama resumido del proceso de producción de biobutanol. La selección de la materia prima es un factor clave en la producción de biobutanol, ya que influye directamente tanto en la viabilidad económica como en la sostenibilidad ambiental del proceso. Entre los principales criterios para elegir una materia prima se encuentran su disponibilidad, costo, contenido energético y su impacto ambiental.

Tabla 1. Propiedades de combustibles convencionales de origen fósil y algunos alcoholes

	Gasolina	Diesel	Metanol	Etanol	n-Butanol
Formula Molecular	C_4-C_{12}	C_{12}-C_{25}	CH_3OH	C_2H_5OH	C_4H_9OH
Peso Molecular	111.19	198.4	32.04	46.06	74.11
Numero de Cetanos	0-10	40-55	<5	8	25
Octanaje	80-99	20-30	3	108	96
Contenido de Oxigeno (%peso)	----	----	50	34.8	21.6
Densidad (g/mL) a 20°C	0.72-0.78	0.82-0.86	0.796	0.79	0.808
Temperatura de Autoignición (°C)	300	210	470	434	385
Valor de Combustión Mínimo (MJ/kg)	42.7	42.5	19.9	26.8	33.1
Punto de Ebullciión (°C)	25-215	180-370	64.5	78.4	117.7
Límites de flamabilidad (%vol)	0.6-8	1.5-7.6	6-36.5	4.3-19	1.4-11.2
Presión de Saturación (kPa) at 38°C	31.01	1.86	31.69	13.8	2.27
Viscosidad (mm^2/s) at 40°C	0.4-0.8	1.9-4.1	0.59	1.08	2.63
Densidad Energética (MJ/L)	32	35.86	16	19.6	29.2

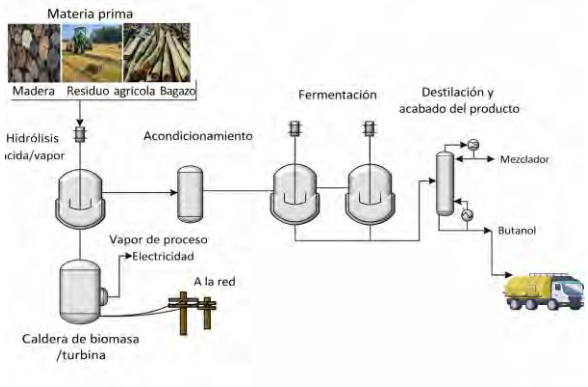


Figura 1. Diagrama resumido del proceso de producción de biobutanol

Las opciones tradicionales, como el maíz y la caña de azúcar, ofrecen un alto contenido de carbohidratos, lo que facilita su conversión microbiana en azúcares fermentables. En el caso de la biomasa lignocelulósica, una etapa fundamental es el pretratamiento, cuyo objetivo es romper su estructura compleja y mejorar la accesibilidad para la hidrólisis enzimática. Este pretratamiento provoca cambios físicos y químicos que permiten a las enzimas acceder con mayor facilidad a la celulosa y la hemicelulosa. En este contexto, los materiales utilizados, las condiciones de pretratamiento y los microorganismos seleccionados juegan un papel determinante. La fermentación es una de las etapas más importantes en la producción de biobutanol, ya que es donde microorganismos como *Clostridium* convierten los azúcares fermentables en butanol, acetona y etanol. La selección de la cepa y la optimización de las condiciones de fermentación son aspectos

clave para maximizar el rendimiento de butanol. *Clostridium acetobutylicum* es una de las cepas más utilizadas debido a su producción equilibrada de estos compuestos. La fermentación se lleva a cabo en condiciones anaerobias, comenzando con el metabolismo de la glucosa y conduciendo a la formación de butanol a través de intermediarios como el acetil-CoA. Las bacterias del género *Clostridium* pueden ajustar sus rutas metabólicas para favorecer la producción de butanol. En la Tabla 2 se presentan datos de desempeño correspondientes a procesos de fermentación por lotes.

La fermentación ABE produce acetona, butanol y etanol en una proporción aproximada de 3:6:1, la cual depende de la cepa microbiana utilizada, de las condiciones de operación y de la disponibilidad del sustrato. Este proceso se desarrolla en dos fases principales: una fase acidogénica y una fase solventogénica, y los esfuerzos actuales se enfocan en favorecer esta última para maximizar la producción de butanol. La duración de la fermentación puede variar de manera importante y está influenciada por factores como la cepa microbiana y la concentración del sustrato. Las estrategias de optimización buscan reducir la formación de subproductos y compuestos inhibidores, con el fin de mejorar el desempeño de los microorganismos y facilitar las etapas posteriores de separación y purificación.

Tabla 2. Preferencias de azúcar para diversos cultivos de *Clostridium* durante la fermentación por lotes (Ezeji y col., 2007; Qureshi y col., 2008)

Microrganismo	ABE g/L	Productividad g/L-h	Preferencia de azucares	% utilizado de glucosa: mannosa: aribosa: xylosa
C. acetobutylicum 260	20.3	0.34	Glucosa> mannosa> arabinosa	100:100:92:71
C. butylicum NRRL 592	19.7	0.33	Glucosa> mannosa> arabinosa> xylosa	74:38:63:42
C. acetobutylicum 824	18.4	0.19	Glucosa> mannosa> xylosa> arabinosa	100:100:60:80
C. beijerinckii BA101	18	0.25	Glucosa> xylosa> arabinosa> mannosa	100:59:65:78
C. beijerinckii 8052	14.6	0.24	Glucosa> xylosa> arabinosa> mannosa	81:42:49:64
C. saccharobutylicum 262	14.3	0.2	Glucosa> arabinosa> xylosa> mannosa	74:59:65:78

3.Termodinámica involucrada en la separación de la mezcla ABE

El comportamiento termodinámico del sistema butanol-agua es complejo y se debe a las diferencias en las propiedades químicas de ambos compuestos. El butanol tiene un punto de ebullición de 117 °C, mientras que el del agua es de 100 °C (Seider y col., 1998), por

ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

lo que, en principio, podría esperarse que el agua fuera el componente más volátil. La destilación, como método de separación ampliamente utilizado, se basa precisamente en la diferencia de volatilidades relativas entre los componentes: el más volátil se recupera normalmente como destilado, mientras que el menos volátil se obtiene como residuo.

Sin embargo, en el caso del sistema butanol-agua, este comportamiento esperado se ve alterado por las presiones de vapor de ambos compuestos, que bajo condiciones estándar son de 605.2 Pa para el butanol y 2337.7 Pa para el agua. Estas diferencias influyen de manera importante en el comportamiento durante la destilación y dificultan la obtención de componentes puros (Seider y col., 1998). A esta complejidad se suma la presencia de un azeótropo, fenómeno que se describe más adelante. La región situada a la izquierda del punto azeotrópico, mostrada en la Figura 2, es particularmente relevante en aquellos procesos donde no se requiere una pureza extrema del butanol, como en las etapas de preconcentración. En estos casos, se aprovecha que el butanol puede comportarse como más volátil que el agua bajo ciertas condiciones, lo cual ha sido explotado en técnicas de intensificación del proceso de fermentación, como el gas stripping, que suele operar a temperaturas de fermentación de 35–37 °C y a presión atmosférica (de Vrije y col., 2013).

El sistema binario butanol-agua forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo a presión atmosférica, lo que complica la separación completa mediante destilación convencional. En el punto azeotrópico, que se alcanza a 92.8 °C —una temperatura inferior a los puntos de ebullición individuales del butanol y del agua—, la separación total deja de ser posible. La composición del azeótropo, como se muestra en la Figura 2, corresponde a aproximadamente 24.5 % molar de butanol.

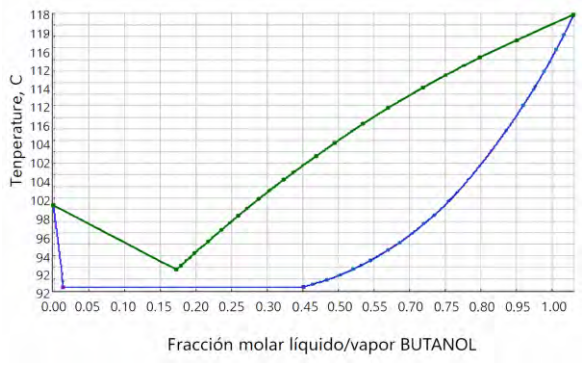


Figura 2. Diagrama temperatura-XY para una mezcla binaria butanol/agua a presión atmosférica

ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

4. Tecnologías de purificación de biobutanol

La purificación del producto es uno de los mayores retos en el desarrollo de biocombustibles, principalmente debido a las bajas concentraciones que se obtienen después de la fermentación. En una mezcla típica de fermentación, la relación acetona/butanol/etanol suele mantenerse en una proporción cercana a 3:6:1, mientras que la cantidad exacta de agua presente depende de múltiples factores asociados a las etapas previas del proceso. A esto se suma la interacción compleja entre los distintos componentes de la mezcla ABE (acetona, butanol y etanol), lo que añade un nivel adicional de dificultad a las operaciones de separación. Además, recuperar biobutanol cuando se encuentra en concentraciones tan bajas representa un desafío considerable. Este escenario complejo se ilustra de manera clara en la Figura 3, donde un diagrama ternario muestra la presencia de dos azeótropos distintos. El primero corresponde a una mezcla homogénea de etanol y agua, lo que pone de manifiesto la fuerte interacción entre estos dos compuestos. El segundo azeótropo, por su parte, es una mezcla heterogénea de biobutanol y agua, lo que resalta las dificultades adicionales para separar eficazmente estos componentes. Esta complejidad pone en evidencia la necesidad de desarrollar estrategias de purificación innovadoras que permitan superar los retos asociados a la composición compleja de las mezclas de biocombustibles y a la recuperación de productos específicos presentes en bajas concentraciones.

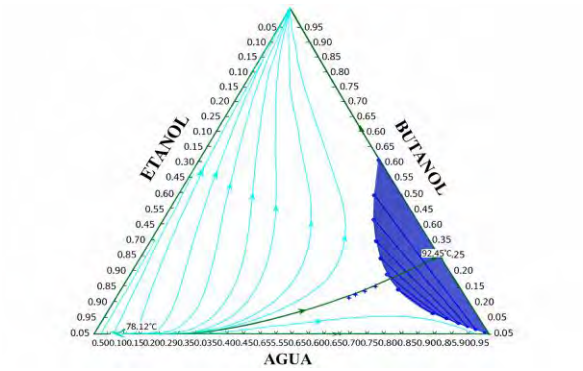


Figura 3. Diagrama ternario para agua/butanol/etanol (base mol)

La destilación se perfila como un método prometedor para la purificación de la mezcla ABE (acetona–butanol–etanol) obtenida tras la fermentación, con el objetivo de producir biobutanol, aprovechando sus principios básicos de separación y su gran versatilidad. Se trata de una tecnología ampliamente utilizada en distintos sectores industriales, cuya capacidad para adaptarse a diferentes composiciones de alimentación y condiciones de operación la convierte en una opción atractiva. Al ser un proceso bien establecido,

ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

su implementación y resolución de problemas resulta relativamente sencilla, además de permitir un control preciso de las condiciones de separación. Su facilidad de escalamiento la hace adecuada tanto para plantas a pequeña como a gran escala, lo cual es fundamental para la viabilidad comercial de los biocombustibles. Asimismo, su integración en procesos industriales existentes puede realizarse sin grandes complicaciones, y los avances recientes en tecnologías de destilación buscan mejorar su eficiencia energética, a pesar de los elevados requerimientos de energía que implica. Aunque enfrenta desafíos como la formación de azeótropos, la simplicidad, flexibilidad y evolución continua de la destilación la mantienen como una de las principales opciones para una producción eficiente y escalable de biobutanol.

En este sentido, no resulta extraño que muchos de los primeros esfuerzos para purificar los efluentes ABE hayan considerado la destilación como el proceso central de separación. Por ejemplo, Roffler et al. (1987) describieron un proceso clásico de fermentación de butanol que produce 13.7 g/L de butanol, 5.4 g/L de acetona y 1.5 g/L de etanol. En el esquema propuesto (véase la Figura 4), la corriente ABE se calienta hasta 100 °C, se extrae del caldo de fermentación y se alimenta a una columna de despojamiento inicial (beer stripper). El vapor que sale por la cabeza de esta columna contiene aproximadamente 70 % en peso de agua y 30 % en peso de ABE. Este vapor se dirige posteriormente a una columna de acetona que opera a 0.7 atm y a una columna de etanol a 0.3 atm, donde ambos compuestos se separan con purezas de 99.5 % en peso para la acetona y 95 % en peso para el etanol. Finalmente, el producto de fondo de la columna de etanol se combina con la corriente sobrecalentada proveniente del separador de agua y se envía a un decantador, donde se forman dos fases: una rica en agua y otra rica en butanol. En la etapa final, una columna despojadora de butanol permite obtener butanol con una pureza de 99.7 % en peso.

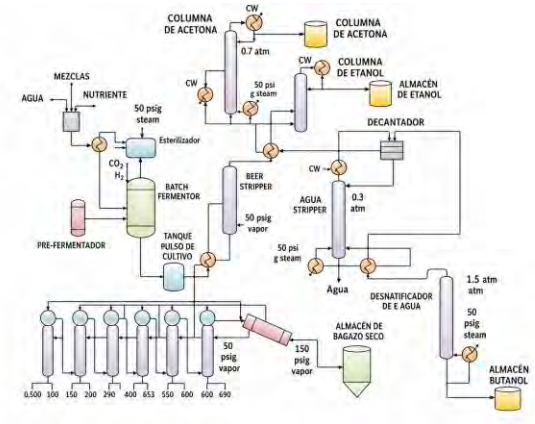


Figura 4. Esquema de fermentación por lotes sugerido por Roffler y col. (1987)

Sobre la misma base, Matsumura y col. (1988) emplearon columnas de destilación en sus estudios de recuperación de biobutanol. En su trabajo se reportó una demanda energética de 79.5 MJ/kg para la separación de la mezcla. Diversos estudios señalan que alrededor del 14 % del costo total de producción del biobutanol está asociado a las etapas de separación y purificación, y que el equipo involucrado en esta sección puede representar hasta el 80 % de la inversión inicial de la planta. Incluso se ha estimado que para producir 1 tonelada de solvente se requieren aproximadamente 12 toneladas de vapor (Green, 2011). En este contexto, la reducción de la energía requerida para la purificación del butanol se vuelve un aspecto crítico. Estos datos permiten concluir que la separación del efluente ABE utilizando únicamente destilación no resulta energéticamente viable.

Un trabajo que marcó un cambio importante en la forma de abordar la purificación de biobutanol fue el presentado por Van der Merwe y col. (2013). En este estudio se compararon cuatro esquemas de proceso para la producción de biobutanol a partir de melaza de caña de azúcar, poniendo especial énfasis en la eficiencia energética de la etapa de separación del butanol. Tres de los esquemas analizados se basaban en el uso de columnas de destilación y decantadores, con diferentes configuraciones y arreglos. El cuarto esquema, en cambio, incorporó una columna de extracción líquido-líquido utilizando 2-etil-1-hexanol como solvente. Los consumos de energía reportados fueron de 26.73, 21.77, 22.21, 9.63 y 6.67 MJ/h, respectivamente. A partir de estos resultados, los autores concluyeron que el uso de esquemas híbridos permite reducir de manera significativa el consumo energético en comparación con los esquemas convencionales. En la misma línea, Sánchez-Ramírez y col. (2015) llevaron a cabo un proceso de optimización de los esquemas propuestos por Van der Merwe, llegando a conclusiones similares (véase la Figura 5).

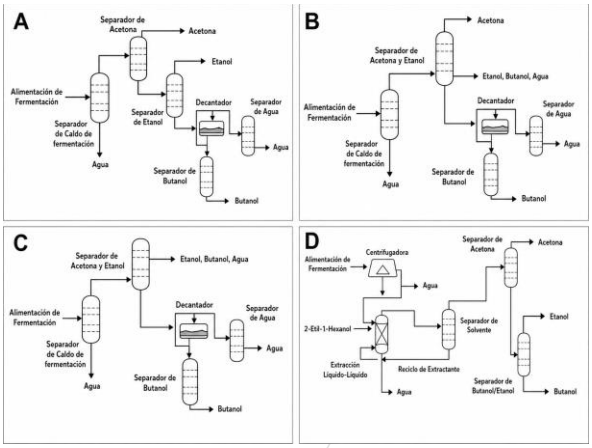


Figura 5. Esquemas de sepración propuestos por (Sánchez-Ramírez y col., 2015; van der Merwe y col., 2013)

La Tabla 3 presenta datos promedio sobre los requerimientos energéticos de algunas propuestas que utilizan la destilación como proceso de separación, así como de diversos estudios reportados en la literatura.

Tabla 3. Requerimientos energéticos para esquemas de separación basados en destilación

Sistema de recuperación	Requerimientos energéticos (MJ/kg-producto)	Referencia
Destilación	12.8	(Ruggeri y col., 2015)
Destilación	16.7	(Ruggeri y col., 2015)
Destilación	15.2	(Ruggeri y col., 2015)

Un ligero aumento en la concentración de butanol en el caldo de fermentación puede generar cambios positivos en los requerimientos energéticos de la unidad de destilación. Por ejemplo, se ha estudiado la influencia de la concentración inicial alimentada a procesos basados en destilación. En la Figura 6 se presenta una comparación sencilla entre el uso de la destilación, otras alternativas de separación y el efecto de las concentraciones iniciales y finales de butanol (Abdehagh y col., 2014).

A pesar de que la destilación es una de las operaciones más utilizadas en procesos de separación, presenta desventajas importantes, como su alto consumo energético y su selectividad limitada.

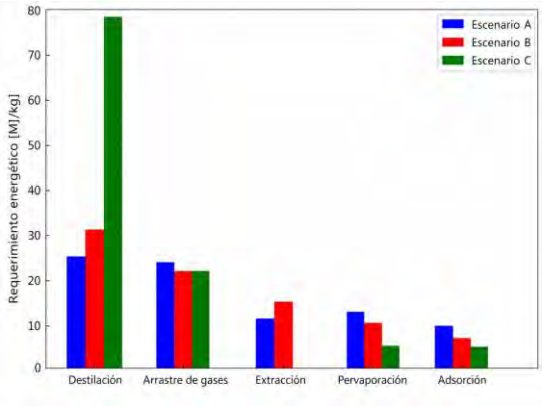


Figura 6. Requerimientos energéticos para la separación de butanol a partir del caldo de fermentación ABE. Los escenarios A, B y C corresponden a casos comparativos independientes reportados en la literatura, no a un proceso integrado ni al uso simultáneo de todas las tecnologías. El Escenario A representa una comparación general entre tecnologías de separación bajo condiciones reportadas previamente; el Escenario B considera casos específicos de concentración o recuperación parcial de butanol; y el Escenario C corresponde a configuraciones adicionales o condiciones de concentración distintas disponibles para algunas tecnologías. La ausencia de barras indica que no se reportaron datos equivalentes para esa tecnología bajo dicho escenario.

Esto ha motivado la exploración de técnicas alternativas para la recuperación de los productos de la fermentación ABE. Con este

objetivo, se han desarrollado procesos híbridos e intensificados que buscan reducir los requerimientos energéticos. Los enfoques híbridos combinan la destilación con otras operaciones, como la extracción líquido-líquido, el uso de membranas, el gas stripping, la evaporación, la destilación de doble efecto y la destilación con recompresión de vapor. Por su parte, las alternativas altamente intensificadas aprovechan acoplamientos térmicos para generar esquemas con ahorro energético significativo o incluso con acoplamiento térmico total. En conjunto, estas innovaciones buscan mejorar la eficiencia del proceso y superar las limitaciones de la destilación convencional.

- Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido (ELL) es una técnica de separación que aprovecha las diferencias de miscibilidad para aislar un compuesto específico de una mezcla líquida mediante el uso de un solvente extractante. Algunos autores consideran al alcohol oleílico como el solvente de referencia para la extracción de butanol, debido a su densidad favorable, en el rango de 0.845–0.855 g/cm³, lo que facilita una mejor separación entre el extracto y el refinado. Los coeficientes de distribución reportados para este solvente se encuentran entre 3.0 y 4.1. No obstante, una de sus principales limitaciones es su baja capacidad para discriminar entre acetona y etanol, lo que incrementa la cantidad de solvente requerida para evitar la acumulación excesiva de acetona en el caldo de fermentación (Kraemer y col., 2011).

Se han evaluado numerosos solventes alternativos para la recuperación de biobutanol, entre ellos el tributirato de glicerilo, aceites vegetales modificados como el aceite crudo de palma metilado, biodiésel, gasolina, alcohol decílico, mesitileno, acetato de n-hexilo, surfactantes y líquidos iónicos (Chen y col., 2014; Evans y Wang, 1988). Eckert y Schügerl (1987) describieron el uso de n-decanol en un reactor de membrana para la extracción de biobutanol, alcanzando una concentración de 8 g/L y una productividad de 0.51 g/L. Por su parte, Kurkijärvi y col. (2014) propusieron el uso de 1-decanol, 1-heptanol y 1-octanol en un proceso continuo de extracción de productos ABE. De acuerdo con Evans y Wang (1988), este tipo de enfoques extractivos permitió reducir el consumo energético a valores inferiores a 4 MJ/kg. El trabajo de Patraşcu y col. (2017) se centra en el desarrollo de métodos de separación de butanol que sean

ambientalmente sostenibles y económicamente viables dentro del proceso de fermentación ABE. Para lograr una separación ecoeficiente, los autores propusieron un esquema híbrido que combina extracción líquido-líquido y adsorción. Se analizó una planta con una capacidad de 40 000 toneladas por año de butanol, alcanzando purezas de 99.4 % en peso para butanol, 99.4 % en peso para acetona y 91.4 % en peso para etanol. Los resultados de simulación mostraron que el proceso optimizado presenta una mayor ecoeficiencia, con un consumo energético reducido de 1.24 kWh/kg de butanol, además de menores costos y emisiones. Posteriormente, Errico y col. (2017) propusieron una serie de metodologías híbridas que integran columnas de extracción líquido-líquido con columnas de pared dividida (DWC). En la Figura 7 se ilustran distintos esquemas de separación basados en acoplamientos térmicos.

Ambos estudios se desarrollaron dentro de un marco de optimización, utilizando como funciones objetivo el costo anual total (TAC), el eco-indicador 99 (EI99) y el número de condición, los cuales representan, respectivamente, criterios económicos, ambientales y de controlabilidad del proceso.

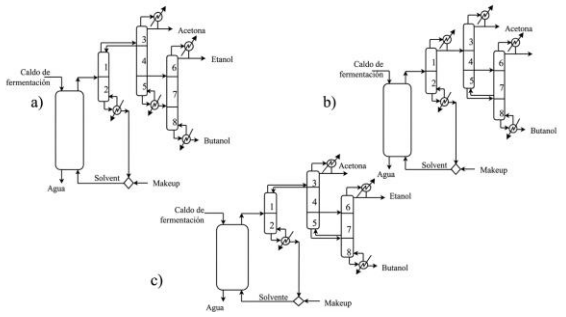


Figura 7. Esquemas de separación basados en acoplamientos térmicos

La alternativa más intensificada mostró resultados particularmente relevantes, con una reducción del 22 % en el TAC, una mejora del 18 % en el indicador EI99 y un mejor desempeño en términos de controlabilidad, lo que confirma el potencial de estos esquemas avanzados frente a las configuraciones convencionales.

- Destilación de doble efecto y esquemas con cambio de presión

Luyben (2012) propuso un método de destilación azeotrópica con cambio de presión, que emplea dos columnas operando en diferentes rangos de presión para separar una mezcla líquida. Este enfoque aprovecha el desplazamiento del punto azeotrópico al modificar la presión, lo que permite facilitar la separación sin necesidad de añadir agentes externos.

ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

Por otro lado, Mariano y col. (2012a) observaron que la recuperación de butanol mediante un esquema que combina fermentación flash y destilación implicaba un consumo energético de aproximadamente 17 MJ/kg de butanol (véase la Figura 8). Los autores destacaron que el uso de fermentación flash permite reducir el consumo de energía asociado a la recuperación de butanol en alrededor de un 39 % en comparación con los procesos convencionales por lotes, lo que refuerza el interés de estos esquemas como alternativas más eficientes desde el punto de vista energético.

Grisales Díaz y col. (2020) presentaron cuatro procesos de destilación con integración térmica orientados a reducir los requerimientos energéticos en la recuperación de ABE (véase la Figura 9). Las evaluaciones, realizadas considerando caldos de fermentación obtenidos con distintos biocatalizadores, mostraron que los esquemas que utilizan cuatro y tres columnas de destilación presentan consumos energéticos similares, con valores en el intervalo de 7.7 a 11.7 MJ de combustible por kg de ABE.

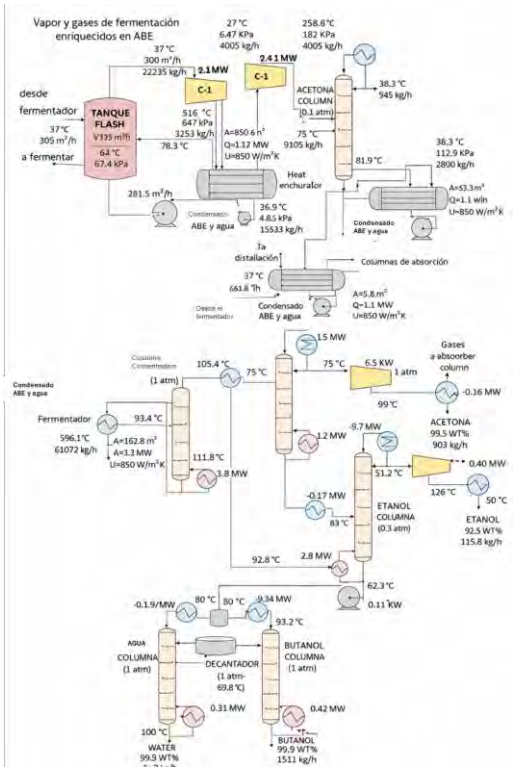


Figura 8. Unidad de destilación en la etapa de purificación propuesta por Mariano y col. (2012b).

El método más rentable, con un costo estimado entre 0.12 y 0.16 $/kg de ABE, fue el sistema de doble efecto (DED) que emplea cuatro columnas. Este esquema presentó requerimientos energéticos de 6.1 a 8.7 MJ de combustible por kg de ABE para la recuperación de ABE a partir de soluciones diluidas. De manera destacada, la destilación con compresión de vapor (VCD) logró los consumos energéticos más bajos, con valores entre 4.7 y 7.3 MJ de combustible por kg de ABE. En general, los requerimientos

energéticos asociados a la recuperación de ABE mediante DED y VCD resultaron inferiores a los observados en esquemas con reactores integrados.

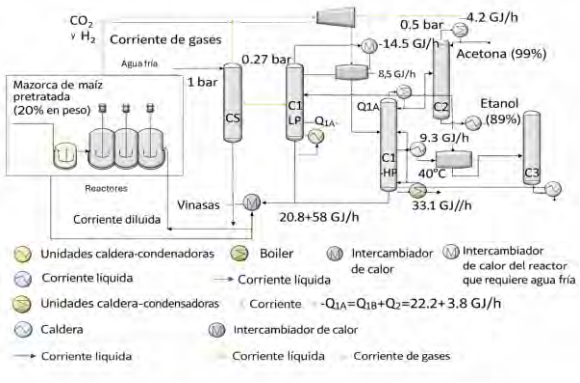


Figura 9. Proceso ABE propuesto por Grisales Díaz y col. (2020)

Desde el mismo grupo de investigación, y en el contexto de la fermentación IBE, Grisales Díaz y Olivar Tost (2018) presentaron un enfoque novedoso en el que el butanol interfiere con el comportamiento azeotrópico de los sistemas isopropanol–agua y etanol–agua dentro de un sistema complejo de reflujo, sin necesidad de añadir un agente entrainer adicional (véase la Figura 10). El uso de destilación con compresión de vapor permitió reducir el requerimiento de combustible a un intervalo de 3.4–4.1 MJ de combustible por kg de IBE, lo que representa una mejora significativa en términos de eficiencia energética.

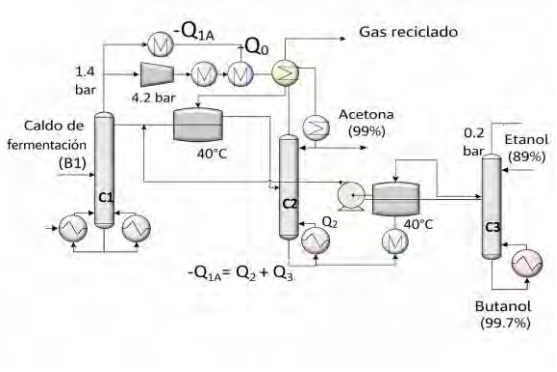


Figura 10. En este proceso, la acetona y el etanol se obtienen en la etapa superior de la primera columna

Asimismo, la separación de mezclas ha sido abordada mediante esquemas basados en columnas de pared dividida (DWC) con acoplamiento térmico total. Errico et al. (2017) y Sánchez-Ramírez y col. (2017) propusieron este tipo de configuraciones DWC, tal como se muestra en la Figura 11.

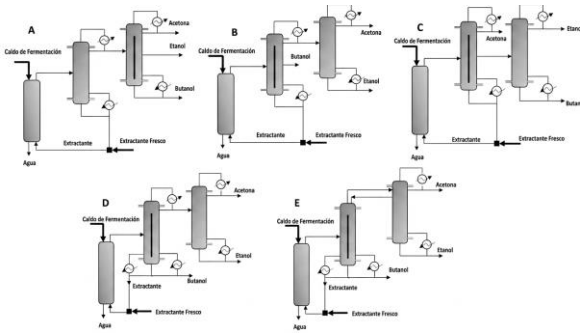


Figura 11. Esquemas de separación basados en columnas de pared dividida (DWC).

ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

- Pervaporación

La pervaporación es un proceso de separación en una sola etapa basado en membranas, que destaca por su versatilidad, eficiencia energética y la capacidad de obtener un producto final limpio, lo que la convierte en una opción competitiva a nivel comercial para la separación selectiva de componentes (Arregoitia-Sarabia y col., 2022). Rom et al. (2016) desarrollaron un modelo de destilación por membrana al vacío en Aspen Plus, a partir de datos experimentales obtenidos con una membrana de polipropileno en contacto con una mezcla biobutanol–agua. Con el objetivo de intensificar el proceso, van Wyk y col. (2018) propusieron una alternativa híbrida que combina destilación convencional con tecnología de membranas. Los estudios experimentales, realizados con una membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) y una solución modelo ABE, mostraron que el sistema tradicional requería mucha más energía. Al integrar una etapa de pervaporación aguas arriba, se logró una reducción del 53 % en el consumo energético. En números concretos, la destilación por sí sola presentó un requerimiento de 33.3 MJ/kg de butanol, mientras que el esquema pervaporación–destilación lo redujo a 15.7 MJ/kg de butanol.

Por su parte, Cai y col. (2017) utilizaron una estrategia de pervaporación en dos etapas para disminuir el costo de recuperación de ABE, empleando una membrana compuesta de PDMS/PVDF. La implementación de este esquema híbrido in situ redujo de forma significativa el costo final del producto. El butanol obtenido alcanzó una concentración de 451.98 g/L, es decir, 41 veces mayor que la concentración presente en el caldo de fermentación (Cai y col., 2017).

- Adsorción

La adsorción es una técnica de separación que puede aplicarse a la recuperación de biobutanol a partir de mezclas complejas, como los efluentes de fermentación ABE (acetona–butanol–etanol). Su principio básico consiste en la retención selectiva de ciertos componentes de una mezcla líquida sobre un material sólido adsorbente. En la separación de biobutanol, las columnas de adsorción suelen operar con lechos empacados de material sólido. Las dos configuraciones más comunes son las columnas de lecho fijo y las columnas de lecho móvil simulado (SMB). En una columna de lecho fijo, el adsorbente se

empaqueta en un cilindro y la solución que contiene biobutanol fluye a través de él; el butanol se adhiere selectivamente al sólido mientras que el resto de los componentes atraviesan la columna. Una vez saturado el adsorbente, el sistema se regenera mediante desorción para recuperar el butanol. En cambio, las columnas SMB, que funcionan como una cromatografía continua, cuentan con varias zonas de adsorción y desorción que se desplazan de manera coordinada, permitiendo una separación continua y una mayor productividad.

La selección del adsorbente es clave para el buen desempeño del proceso. Los materiales utilizados deben presentar alta selectividad y buena capacidad de adsorción para el butanol. Entre los adsorbentes más empleados se encuentran el carbón activado, ampliamente disponible y de bajo costo, y el gel de sílice, que ofrece buena selectividad y capacidad. También se han utilizado resinas de intercambio iónico y resinas poliméricas, que pueden ajustarse a necesidades específicas y son especialmente útiles cuando se requiere un butanol de muy alta pureza. Más recientemente, los marcos metal-orgánicos (MOFs), materiales porosos con propiedades ajustables, han mostrado un gran potencial para la adsorción selectiva de butanol a partir de efluentes de fermentación (Ezeji y col., 2007; Lee y col., 2008; Zhang y col., 2010).

- Perstracción

La perstracción es un método de extracción líquido-líquido asistido por membranas, en el que una membrana porosa se coloca entre dos fases líquidas. En este esquema, la membrana separa el caldo de fermentación del solvente extractante. Entre los extractantes más utilizados se encuentran el alcohol oleílico, el polipropilenglicol, el tributirín, el dibutil ftalato, el 1-octanol, el isopropil miristato, el 1-dodecanol y el 2-etil-1-hexanol. La presencia de la membrana ayuda a reducir problemas típicos de la extracción líquido-líquido convencional, como la emulsificación. Sin embargo, persisten ciertos retos, como el alto costo de las membranas, su susceptibilidad al taponamiento y el ensuciamiento. Entre las membranas más empleadas en perstracción se encuentran las de silicona, neopreno, látex y variantes hidrofóbicas e hidrofílicas (Kujawska y col., 2015). Dado que la velocidad de difusión del butanol controla la transferencia global, la selección adecuada de la membrana es un aspecto crítico para asegurar un transporte eficiente hacia la fase orgánica. Un elemento clave del proceso es la

ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

difusión selectiva, que permite extraer preferentemente el butanol del caldo de fermentación (Bharathiraja y col., 2017; Kujawska y col., 2015). A partir de estos antecedentes, se identifican tanto retos como oportunidades para el uso de la prestación en la purificación de biobutanol.

- Gas stripping

El gas stripping es otra técnica importante en la purificación de biobutanol. Este método se basa en la remoción selectiva de componentes volátiles, como el butanol, mediante el paso de un gas de arrastre —generalmente nitrógeno o vapor— a través de la mezcla líquida. Los compuestos volátiles se transfieren al gas, dando como resultado una corriente más concentrada de butanol. Aunque existen desafíos relacionados con la presencia de azeótropos, el consumo energético y la recuperación de solventes, el gas stripping ofrece ventajas como la separación selectiva, un menor consumo de energía y la posibilidad de integrarse con otras tecnologías de separación. Un diseño y una optimización adecuados son esenciales para maximizar su eficiencia y sostenibilidad. En este contexto, Park y col. (1991) emplearon un reactor-separador de células inmovilizadas con gas continuo para producir biobutanol a partir de fermentación ABE, reportando una conversión de glucosa de 30.36 g/L. Por su parte, Ezeji y col. (2003) realizaron estudios experimentales de gas stripping en un fermentador ABE por lotes, alcanzando una tasa promedio de 17.7 g/L, y demostraron que esta técnica mejora la selectividad de los componentes ABE y facilita la asimilación de ácidos en el caldo de fermentación. Setlhaku y col. (2013) integraron un fermentador ABE con gas stripping, utilizando una mezcla etilenglicol–agua (50:50) para arrastrar los vapores de ABE, logrando una producción total de 72.9 g/L de acetona, biobutanol y etanol. Finalmente, Taylor y col. (1995) mostraron, a través de un diagrama de flujo de proceso, que reciclar parte del contenido de una fermentación continua hacia una columna de stripping reduce la inhibición del proceso.

La Tabla 4 resume diversas tecnologías empleadas en la purificación de biobutanol, destacando los requerimientos energéticos por kilogramo de productos ABE. Algunas de estas técnicas ya se han discutido previamente, mientras que otras se incluyen principalmente con fines comparativos.

Table 4. Requerimientos energéticos para el tratamiento de la mezcla ABE en diversas tecnologías.

Microorganismo	Sistema de purificación	Requerimientos energéticos (MJ-fuel/$kg_{product}$)
***C. acetobutylicum* SolRH**	Destilación	12.8 (Mariano & Filho, 2012)
***C. beijerinckii* P260**	Destilación	16.7 (Mariano & Filho, 2012)
***C. beijerinckii* BA101**	Destilación	15.2 (Mariano & Filho, 2012)
	Destilación al vapor	21 (Qureshi y col., 2005)
	Separación de gases	18.9 (Qureshi y col., 2005)
	Adsorpción	7.1 (Qureshi y col, 2005)
	Pervaporación	11.9 (Qureshi y col., 2005)
	extracción líquido-líquido	7.7 (Qureshi y col., 2005)
	Evaporación al vacío	21.8 (Qureshi y col., 2005)
***C. saccharoperbutylacetonicum* N1-4**	Doble efecto destilación	8.0 (Díaz & Tost, 2016)
	Pervaporación	9.6 (Díaz & Tost, 2016)
	Evaporación al vacío	10.8 (Díaz & Tost, 2016)
C. acetobutylicum	Adsorción	36.7 (Díaz & Tost, 2016)
	Separación de gases	23.3 (Groot y col., 1992)
	Extracción líquido-líquido	15.6 (Groot y col., 1992)
	Pervaporación	10 (Groot y col., 1992)
	MAVS	3.2 (Vane y col., 2013)
***E. coli* (isobutanol only)[25]**	Destilación azeotrópica.	21.8 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)
	Compresión de vapor Destilación	3.7 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2016)
	Doble efecto destilación	5.7 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2016)
***C. acetobutylicum* RH8**	azeotrópica y destilación extractiva	6.5 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)
	azeotrópica y destilación extractiva	3.4 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)

	azeotrópica y destilación extractiva	2.9 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)
***C. acetobutylicum* PJC4BK**	azeotrópica y destilación extractiva	7.3 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)
	azeotrópica y destilación extractiva	3.7 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)
***C. acetobutylicum* *824* Δbuk pCLF952**	azeotrópica y destilación extractiva	8.2 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)
	azeotrópica y destilación extractiva	4.1 (Grisales Díaz & Olivar Tost, 2017)

En consecuencia, la decisión de utilizar exclusivamente la destilación como único proceso de separación para purificar biobutanol a partir de fermentación requiere un análisis cuidadoso de diversos factores, con especial énfasis en la viabilidad económica y la eficiencia energética. La destilación ofrece ventajas claras, como la separación selectiva basada en los puntos de ebullición, el respaldo de una tecnología ampliamente probada y la posibilidad de alcanzar altos niveles de pureza. No obstante, su elevado consumo de energía representa una desventaja importante, y la rentabilidad del proceso está fuertemente ligada a los costos energéticos. Además, la complejidad de las mezclas de fermentación, la presencia de azeótropos y la necesidad potencial de recuperar solventes pueden complicar aún más los esquemas de destilación. Entre los aspectos clave a considerar se encuentran la evaluación detallada de los costos de energía, la optimización rigurosa del proceso para reducir el consumo energético y la exploración de esquemas integrados que combinen la destilación con otras técnicas de separación potencialmente más eficientes. Asimismo, es fundamental considerar el impacto ambiental asociado a procesos de destilación intensivos en energía, incorporando criterios de sostenibilidad en la toma de decisiones.

En la práctica, para la purificación de biobutanol a partir de fermentación suele ser más conveniente combinar diferentes procesos de separación, recurriendo a enfoques híbridos e intensificados. La elección de la estrategia adecuada depende de factores como las características del caldo de fermentación, la pureza deseada del producto final, la eficiencia energética y las consideraciones económicas. En este sentido,

ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

a continuación, se presentan algunos de los principales retos y oportunidades asociados al uso de esquemas de separación basados únicamente en destilación.

5. Retos y oportunidades del uso de la destilación en la purificación de biobutanol

El uso de la destilación para la purificación de mezclas ABE presenta una combinación compleja de retos y oportunidades, especialmente en un contexto marcado por el rápido avance tecnológico de la industria y el creciente interés en fuentes de energía alternativas. Uno de los principales desafíos es la presencia de azeótropos en las mezclas ABE, lo que dificulta la separación completa de los componentes. Esta complejidad obliga a buscar soluciones innovadoras, entre ellas el uso de sistemas avanzados de control y herramientas de monitoreo en tiempo real, que permiten ajustar dinámicamente las condiciones de operación para sortear los efectos del comportamiento azeotrópico y mejorar la eficiencia del proceso. Un ejemplo claro de este enfoque se encuentra en el trabajo de Hernández-Vargas y col. (2023).

Otro reto importante es el alto consumo energético característico de los procesos de destilación, que impacta tanto en los costos de operación como en la sostenibilidad ambiental. Para enfrentar este problema se requiere un enfoque integral, donde las tecnologías industriales juegan un papel clave en la automatización y optimización de los procesos. El uso de inteligencia artificial, análisis predictivo y herramientas basadas en datos permite ajustar los parámetros de operación en tiempo real, maximizando la eficiencia energética y reduciendo el uso de recursos. Además, la integración de fuentes alternativas de calor, como la energía solar o ciclos Rankine, se perfila como una estrategia prometedora para disminuir la dependencia de combustibles fósiles y reducir la huella ambiental de la destilación. La combinación de tecnologías avanzadas con soluciones energéticas sostenibles abre la puerta a procesos de purificación más limpios y rentables.

La selectividad en la separación de butanol frente a acetona y etanol sigue siendo otro desafío relevante, agravado por la cercanía entre los puntos de ebullición de estos compuestos. No obstante, los avances en sistemas de control y algoritmos de aprendizaje automático ofrecen una oportunidad clara para mejorar este aspecto. A partir del análisis de datos en tiempo real y

modelos predictivos, es posible ajustar con mayor precisión las condiciones de destilación para lograr separaciones más eficientes, minimizando pérdidas de componentes valiosos. Este enfoque basado en datos representa un cambio importante en la forma de operar estos procesos y permite producir biobutanol de alta pureza con mayor confiabilidad.

De manera complementaria, la integración de las unidades de destilación con otras etapas del proceso aparece como una oportunidad clave para mejorar la eficiencia global de la planta. La aplicación de principios industriales como la interconectividad y la interoperabilidad facilita la creación de sistemas de producción más cohesionados, donde la destilación se acopla de forma natural con la fermentación y las etapas posteriores de refinación. El uso de sistemas automatizados de manejo de materiales y estrategias de mantenimiento predictivo contribuye a un mejor aprovechamiento de los recursos y a la reducción de tiempos muertos. Este enfoque integral favorece esquemas de producción más flexibles, eficientes y robustos.

Finalmente, los esfuerzos continuos en investigación y desarrollo representan una gran oportunidad para superar las limitaciones actuales en la purificación de mezclas ABE. El estudio de nuevas metodologías de destilación, solventes innovadores y técnicas alternativas de separación abre un amplio abanico de posibilidades para mejorar la eficiencia y la calidad del producto. La colaboración entre la industria y las instituciones académicas resulta fundamental para acelerar la innovación y abordar de manera conjunta los desafíos tecnológicos. A través de este trabajo colaborativo es posible avanzar hacia procesos de producción de biobutanol más sostenibles y resilientes.

Así, la convergencia entre la tecnología de destilación, los avances industriales y las soluciones energéticas alternativas ofrece un escenario muy favorable para la innovación en la purificación de mezclas ABE. Aunque existen retos importantes relacionados con los azeótropos, el consumo energético y la selectividad, la adopción de tecnologías avanzadas y la colaboración entre distintos actores permiten vislumbrar una evolución significativa del proceso. Apostar por la innovación, el uso inteligente de los datos y el trabajo colaborativo permitirá aprovechar al máximo el potencial de la destilación como proceso central en la purificación de

biobutanol, impulsando una industria de biocombustibles más limpia y eficiente.

6. Perspectivas y conclusiones

El futuro de la producción de butanol es prometedor, impulsado por la creciente demanda de combustibles renovables y los avances en biotecnología. Las columnas de destilación seguirán siendo una parte esencial de los procesos de purificación, pero estarán cada vez más apoyadas por nuevas herramientas como la inteligencia artificial y los principios de la Industria 4.0. La IA permite monitorear y optimizar en tiempo real los parámetros de operación, mejorando la eficiencia y reduciendo el consumo de recursos. Por su parte, la Industria 4.0 promueve una manufactura inteligente basada en unidades interconectadas, automatización y mantenimiento predictivo, lo que asegura una calidad constante del producto y una operación más fluida.

La integración de energías renovables, como la solar, también contribuirá a hacer más sostenibles los procesos de destilación y a reducir las emisiones de carbono. Además, los avances en tecnologías de separación basadas en membranas y en métodos de intensificación de procesos abren nuevas oportunidades para seguir mejorando la eficiencia global. La colaboración entre distintos actores y la investigación continua serán claves para resolver los desafíos pendientes en la producción de butanol.

En conjunto, las columnas de destilación, fortalecidas por la inteligencia artificial y los conceptos de Industria 4.0, jugarán un papel central en el desarrollo futuro de una producción de butanol más sostenible, eficiente y alineada con las necesidades de una industria de combustibles renovables más limpia y resiliente.

Referencias bibliográficas

Abdehagh, N., Tezel, F. H., & Thibault, J. (2014). Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass and Bioenergy*, 60, 222–246. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.10.003

Arregoitia-Sarabia, C., González-Revuelta, D., Fallanza, M., Ortiz, A., & Gorri, D. (2022). PEBA/PDMS composite multilayer hollow fiber membranes for the selective separation of butanol by pervaporation.

Membranes, 12(10), 1007. https://doi.org/10.3390/membranes12101007

Bharathiraja, B., Jayamuthunagai, J., Sudharsanaa, T., Bharghavi, A., Praveenkumar, R., Chakravarthy, M., & Devarajan, Y. (2017). Biobutanol – An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 788–807. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.017

Cai, D., Hu, S., Miao, Q., Chen, C., Chen, H., Zhang, C., Li, P., Qin, P., & Tan, T. (2017). Two-stage pervaporation process for effective in situ removal of acetone–butanol–ethanol from fermentation broth. *Bioresource Technology*, 224, 380–388. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.010

Chen, W., Huang, K., Chen, H., Xia, C., Wu, G., & Wang, K. (2014). Design and operation of dividing-wall distillation columns. 1. Diminishing the black-hole problem through over-design. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 75, 90–109. https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.11.007

de Vrije, T., Budde, M., van der Wal, H., Claassen, P. A. M., & López-Contreras, A. M. (2013). In situ removal of isopropanol, butanol and ethanol from fermentation broth by gas stripping. *Bioresource Technology*, 137, 153–159. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.098

Díaz, V. H. G., & Olivar Tost, G. (2016). Butanol production from lignocellulose by simultaneous fermentation, saccharification, and pervaporation or vacuum evaporation. *Bioresource Technology*, 218, 174–182. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.091

Eckert, G., & Schügerl, K. (1987). Continuous acetone–butanol production with direct product removal. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 27(3), 221–228. https://doi.org/10.1007/BF00252922

Errico, M., Sánchez-Ramírez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Rong, B. G., & Segovia-Hernández, J. G. (2017). Multiobjective optimal acetone–butanol–ethanol separation systems using liquid–liquid extraction-assisted divided wall columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(40),

11575–11583. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03078

Evans, P. J., & Wang, H. Y. (1988). Enhancement of butanol formation by *Clostridium acetobutylicum* in the presence of decanol–oleyl alcohol mixed extractants. *Applied and Environmental Microbiology*, 54(7), 1662–1667. https://doi.org/10.1128/aem.54.7.1662-1667.1988

Ezeji, T. C., Qureshi, N., & Blaschek, H. P. (2003). Production of acetone, butanol and ethanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 19(6), 595–603. https://doi.org/10.1023/A:1025103011923

Ezeji, T. C., Qureshi, N., & Blaschek, H. P. (2007a). Bioproduction of butanol from biomass: From genes to bioreactors. Current *Opinion in Biotechnology*, 18(3), 220–227. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.04.002

Ezeji, T. C., Qureshi, N., & Blaschek, H. P. (2007b). Production of acetone–butanol–ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and Clostridium beijerinckii. *Process Biochemistry*, 42(1), 34–39. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.07.020

Green, E. M. (2011). Fermentative production of butanol—The industrial perspective. *Current Opinion in Biotechnology*, 22(3), 337–343. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.02.004

Grisales Díaz, V. H., & Olivar Tost, G. (2017). Energy efficiency of a new distillation process for isopropanol, butanol, and ethanol (IBE) dehydration. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 112, 56–61. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.01.005

Grisales Díaz, V. H., & Olivar Tost, G. (2018). Energy efficiency of acetone, butanol, and ethanol (ABE) recovery by heat-integrated distillation. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41(3), 395–405. https://doi.org/10.1007/s00449-017-1874-z

Grisales Díaz, V. H., Willis, M. J., von Stosch, M., Olivar Tost, G., & Prado-Rubio, O. (2020). Assessing the energy requirements for butanol production using fermentation tanks-in-series operated under vacuum. *Renewable Energy*, 160, 1253–1264. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.039

Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C. F., & Ji, J. (2011). Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4080–4106. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.06.001

Kraemer, K., Harwardt, A., Bronneberg, R., & Marquardt, W. (2011). Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction–distillation process. *Computers & Chemical Engineering*, 35(5), 949–963. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.028

Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M., & Kujawski, W. (2015). ABE fermentation products recovery methods—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 648–661. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.028

Luyben, W. L. (2012). Pressure-swing distillation for minimum- and maximum-boiling homogeneous azeotropes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(33), 10881–10886. https://doi.org/10.1021/ie3002414

Mariano, A. P., Filho, R. M., & Ezeji, T. C. (2012a). Energy requirements during butanol production and in situ recovery by cyclic vacuum. *Renewable Energy*, 47, 183–187. https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.041

Matsumura, M., Kataoka, H., Sueki, M., & Araki, K. (1988). Energy saving effect of pervaporation using oleyl alcohol liquid membrane in butanol purification. *Bioprocess Engineering*, 3(2), 93–100. https://doi.org/10.1007/BF00369334

Roffler, S., Blanch, H. W., & Wilke, C. R. (1987). Extractive fermentation of acetone and butanol: Process design and economic evaluation. *Biotechnology Progress*, 3(3), 131–140. https://doi.org/10.1002/btpr.5420030304

Sánchez-Ramírez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S., & Bonilla-Petriciolet, A. (2015). Process alternatives for biobutanol purification: Design and optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(1), 351–358. https://doi.org/10.1021/ie503975g

van der Merwe, A. B., Cheng, H., Görgens, J. F., & Knoetze, J. H. (2013). Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses. *Fuel*, 105, 451–458. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.058