

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. JENIS – JENIS PROSES

Ada 2 jenis 1,3-propandiol (PDO) menurut proses produksinya yaitu *chemical* PDO dan bio-PDO, dimana *chemical* PDO disintesis secara kimia dari bahan baku yaitu *etylen oxide* dan *acrolein*, sedangkan bio-PDO disintesis secara fermentasi dari bahan baku gliserol.

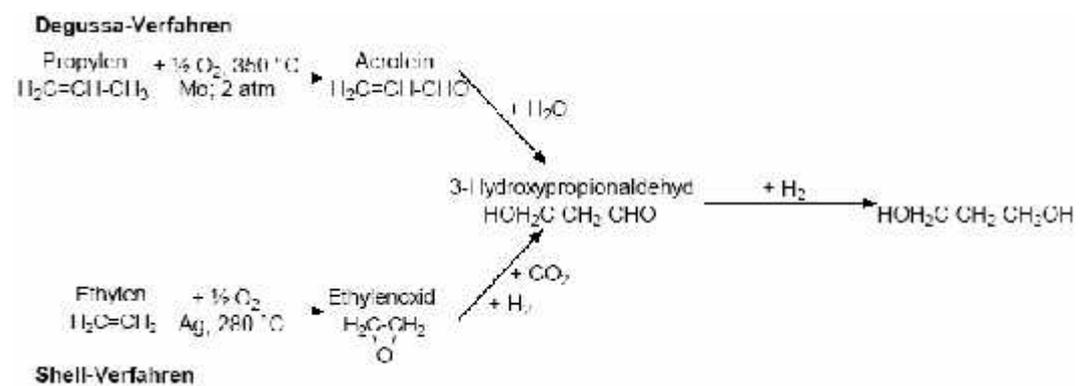
Menurut literatur [Biebl et al., 1999], bio-PDO (1,3-propandiol) merupakan salah satu produk fermentasi yang telah lama dikenal. Produk dari hasil fermentasi ini pertama kali diidentifikasi pada tahun 1881 oleh August Freund. Percobaan yang dilakukan saat itu adalah percobaan yang menggunakan *glycerol-fermenting mixed culture* dengan mikroorganisme *Clostridium pasteurianum*. Selain mikroorganisme tersebut, jenis mikroorganisme lain yang dapat digunakan untuk fermentasi gliserol menjadi PDO adalah *Klebsiella* (*K. pneumoniae*), *Enterobacter* (*E. agglomerans*), *Citrobacter* (*C. freundii*), *Clostridium butyricum*, dan *Lactobacilli* (*L. brevis* dan *L. buchneri*) [Biebl et al. 1999].

1,3-propandiol (PDO) atau trimetilen glikol (*trimethylene glycol*) merupakan senyawa kimia antara yang berharga dan sekaligus mahal. Senyawa ini dapat digunakan sebagai aditif terhadap bahan tertentu untuk meningkatkan unjuk kerja

maupun sifat fisik bahan tersebut. Selain itu, PDO juga merupakan monomer untuk pembuatan berbagai macam polimer berharga di dunia. Beberapa proses yang dapat digunakan untuk menghasilkan 1,3-propandiol (PDO) adalah sebagai berikut:

1). 1,3-Propandiol (PDO) dari *ethylene oxide*

Reaksi:



Gambar 2.1 Proses Produksi PDO secara kimiawi oleh Perusahaan Degussa dan Shell [von Ralf Bock, 2004]

Proses pertama menggunakan etilen oksida (*ethylene oxide*) sebagai bahan mentah untuk kemudian diubah menjadi PDO melalui penggunaan katalis dengan tambahan *phosphine*, air, karbon monoksida, hidrogen, dan asam. Kondisi operasi pada suhu 25-250°C tekanan 200-600 Psig. Jumlah hidrogen yang dikontakan dengan 1,3-propandiol sekitar 0.05-100 cm³/gram 1.3-propandiol. Konversi mencapai 50-70%. Katalis yang digunakan adalah golongan VIII A pada sistem periodik dengan komposisi 2-20% katalis.

(US. Patent 7,084,311 B2)

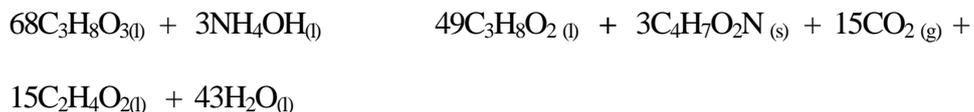
2). 1,3-Propandiol (PDO) dari *acrolein*

Proses kedua terdiri atas reaksi hidrolisis dan hidrogenasi katalitik *acrolein*. Penyiapan bahan baku dilakukan dengan hidrasi dalam fasa larutan kemudian menggunakan katalis asam untuk membentuk HPA (3-hydroxypropanal). Setelah menyingkirkan *acrolein* yang tidak bereaksi, kemudian campuran reaksi dihidrogenasikan untuk membentuk 1,3-propandiol (PDO). Kemudian PDO direcovery dengan distilasi untuk memperoleh PDO murni. Katalis yang digunakan yaitu Al_2O_3 , SiO_2 atau TiO_2 . Suhu operasi 30-80°C, dan konversi mencapai 50%.

(US. Patent No. 334,778)

3). 1,3-Propandiol dari gliserol

Reaksi metabolisme produksi 1,3-propandiol (PDO):



Proses pembentukan 1,3-propandiol dengan menggunakan proses biologis menggunakan mikroorganisme secara langsung maupun enzim yang dihasilkan oleh sumber-sumber biologis. Mikroorganisme yang sudah digunakan secara komersil adalah *Klebsiella pneumoniae*. Fermentasi berlangsung pada suhu 25–30°C serta pH dijaga pada nilai 6,0–7,0. Proses fermentasi berlangsung dalam kondisi anaerobik dengan mengalirkan gas N_2 kedalam fermentor. Konversi yang diperoleh yaitu 69%.

(US . Patent No. 7,572,376 B2)

B. PEMILIHAN PROSES

1. Perbandingan Proses

Berdasarkan ketiga proses tersebut, maka perbandingan proses pembuatan

1,3-propandiol (PDO) dapat dilihat seperti pada tabel berikut:

Tabel 2.1 Perbandingan Proses Pembuatan 1,3-Propandiol (PDO).

No	SIFAT	PROSES		
		1,3-Propandiol dari <i>ethylene oxide</i>	1,3-Propandiol dari <i>acrolein</i>	1,3-Propandiol dari gliserol
1	Bahan Baku	<i>ethylene oxide</i>	<i>Acrolein</i>	gliserol
2	Katalis	GOLONGAN VIII A	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ atau TiO ₂ .	biokatalis
3	Temperatur	100–250°C	100°C	25–30°C
4	Tekanan	200–600 psig	400 Psig	14,7 Psig
5	Konversi	50–70%	70%	69 %

2. Potensial Ekonomi

Tabel 2.2 harga bahan baku dan produk

No	Bahan Kimia	BM (g/mol)	Harga (US\$ / kg)
1	Gliserol	92	0,2
2	<i>Acrolein</i>	56	2,795
3	<i>Ethylene Oxide</i>	44	1,606
4	1,3-propandiol	98	2,1
5	Air	18	0,53 x 10 ⁻³

1. 1,3-propandiol dari *acrolein*

$$\text{Yield} = 70 \%$$

Basis 1 kg produk (1,3-propandiol)

$$\text{Yield} = \frac{\text{massa produk}}{\text{massa reaktan}}$$

$$0,7 = \frac{1 \text{ kg}}{\text{massa reaktan}}$$

Massa reaktan = 1,428 kg *acrolein*

$$\text{Cost} = 1,428 \text{ kg} \times \$ 2,795/\text{kg} = \$ 3,395$$

2. 1,3-propandiol dari *ethylene oxide*

$$\text{Yield} = 80 \%$$

Basis 1 kg produk (1,3-propandiol)

$$\text{Yield} = \frac{\text{massa produk}}{\text{massa reaktan}}$$

$$0.8 = \frac{1 \text{ kg}}{\text{massa reaktan}}$$

Massa reaktan = 1,25 kg *ethylene oxide*

$$\text{Cost} = 1,25 \text{ kg} \times \$ 1,606/\text{kg} = \$ 2,0075$$

3. 1,3-propandiol dari gliserol

$$\text{Yield} = 60 \%$$

Basis 1 kg produk (1,3-propandiol)

$$\text{Yield} = \frac{\text{massa produk}}{\text{massa reaktan}}$$

$$0.6 = \frac{1 \text{ kg}}{\text{Massa Reaktan}}$$

Massa reaktan = 1,667 kg gliserol

$$\text{Cost} = 1,667 \text{ kg} \times \$ 0,2/\text{kg} = \$ 0,33$$

Dari Tabel 2.1 di atas dapat disimpulkan bahwa proses yang dipilih dalam menyintesis 1,3-propandiol yaitu dengan bahan baku gliserol dengan proses fermentasi. Hal ini dikarenakan proses kimia dengan bahan baku *ethylene oxide* dan *acrolein* membutuhkan tekanan yang tinggi, temperatur yang tinggi dan katalis sehingga akan mengakibatkan mahalnya biaya produksi, sedangkan proses fermentasi tidak memerlukan tekanan dan temperatur yang tinggi, dan juga tidak menghasilkan *by-product* yang bersifat *toxic*, disamping itu gliserol yang digunakan merupakan sumber bahan baku terbarukan (*renewable source*).

Selain berdasarkan kondisi operasi, juga ditinjau berdasarkan potensial ekonomi 1,3-propandiol dari gliserol lebih besar dibandingkan dengan potensial ekonomi 1,3-propandiol dengan bahan baku *acrolein* dan dari *ethylene oxide* yang menghasilkan keuntungan yang kecil, karena mahalnya bahan baku dan katalis yang digunakan. Sehingga dipilih proses pembuatan 1,3-propandiol dari gliserol yang menghasilkan potensial ekonomi yang lebih besar.

C. URAIAN PROSES

1. Persiapan bahan baku

Pada sub bab berikut ini akan dijelaskan mengenai tahap-tahap dalam persiapan umpan. Tahap-tahap tersebut terdiri dari persiapan bahan baku utama berupa gliserol, persiapan inokulum (*Klebsiella pneumoniae*), persiapan nutrisi (garam-garam mineral dan amonia) , dan persiapan nitrogen.

- a) Gliserol yang akan digunakan sebagai bahan baku dalam produksi PDO ini adalah *crude glycerol* yang dihasilkan sebagai limbah pada industri biodiesel. Agar dapat digunakan sebagai bahan baku, gliserol harus melalui proses sterilisasi terlebih dahulu. Gliserol yang digunakan memiliki spesifikasi 80% gliserol, 6.5% air, K_3PO_4 7.5% serta sabun dan air sebesar 6%. Kondisi optimum untuk proses fermentasi adalah konsentrasi awal gliserol sebesar 700 mmol/L dengan konversi sebesar 69%. Sehingga perlu dilakukan pengenceran dengan menggunakan air agar konsentrasi gliserol dapat mencapai kondisi optimum.

Proses sterilisasi perlu untuk dilakukan dengan tujuan untuk menghilangkan mikroorganisme-mikroorganisme lain yang mungkin ada (kontaminan). Sterilisasi dapat dilakukan dengan menggunakan uap jenuh bertekanan rendah (*low pressure steam*) namun penggunaan steam dalam sterilisasi dapat

mengakibatkan terjadinya pelarutan bahan baku walaupun dalam jumlah sedikit. Selain dengan *steam*, sterilisasi dapat pula dilakukan dengan memanfaatkan panas dari unit penukar panas (*heat exchanger*). Pada pabrik ini proses sterilisasi menggunakan *heat exchanger* pada suhu 120°C. Kemudian dilakukan pendinginan hingga suhu fermentasi yaitu 37°C.

b) Penyiapan inokulum

Tahap penyiapan inokulum dilakukan dengan tujuan memperbanyak jumlah sel bakteri (*Klebseilla pneumoniae*) serta untuk mempersingkat waktu fermentasi di fermentor utama.

Tahap-tahap yang harus dilakukan untuk menyiapkan inokulum meliputi pemindahan biakan bakteri dari agar miring ke labu erlenmeyer dan pemindahan dari labu erlenmeyer ke fermentor berskala laboratorium. Komposisi pada medium agar dan medium pembiakan sama dengan komposisi medium yang akan digunakan untuk proses fermentasi pada fermentor utama.

Bakteri *Klebseilla pneumoniae* yang berada di dalam labu erlenmeyer dibiakkan selama 1 hari. Setelah pembiakan selesai, kultur kemudian dipindahkan secara aseptis ke fermentor berukuran kecil (skala laboratorium) dan dibiakkan selama 12 jam [Zeng, 1993].

Setelah itu, proses inokulasi dilakukan ke dalam *seed fermenter* dimana inokulasi ke dalam *seed fermenter* dilakukan 1 kali sehingga akan diperoleh *seed* bakteri *Klebsiella pneumoniae* dalam jumlah yang cukup untuk proses fermentasi di fermentor utama.

c) Penyiapan nutrisi

Selain menggunakan gliserol sebagai bahan baku utama, terdapat pula bahan baku lain berupa garam-garam yang dilarutkan (K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) serta larutan amonia sebagai sumber N. Seperti halnya gliserol, sebelum digunakan dalam proses fermentasi, garam-garam yang telah dilarutkan tersebut serta larutan amonia harus disterilisasi.

Salah satu hal yang perlu diperhatikan dalam proses sterilisasi bahan-bahan baku untuk produksi PDO ini adalah proses sterilisasi bahan baku gliserol dan proses sterilisasi nutrisi dilakukan secara terpisah untuk mencegah terjadinya proses karamelisasi. Sterilisasi untuk nutrisi ini juga dilakukan secara kontinyu . setelah sterilisasi, larutan-larutan garam serta larutan amonia tersebut kemudian dipindahkan secara aseptis ke dalam fermentor yang tentunya telah disterilisasi pula.

d) Penyiapan Larutan Amoniak (NH_4OH)

NH_4OH yang digunakan dalam reaksi berasal dari amoniak yang dilarutkan dengan air. Amoniak berasal dari produk petrokimia yang memiliki spesifikasi NH_3 99.5% dan H_2O sebesar 0.5%. Penambahan air hingga konsentrasi NH_3 75%. Kemudian disterilisasi melalui *heat exchanger* pada suhu 120°C , kemudian didinginkan hingga 37°C .

e) Penyiapan Nitrogen

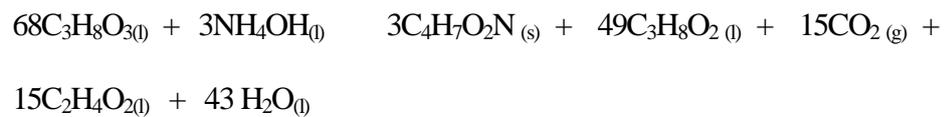
Nitrogen merupakan senyawa substansial dalam produksi PDO pada pabrik ini. Hal ini dikarenakan proses produksi PDO dengan memanfaatkan bakteri *Klebseilla pneumoniae* merupakan salah satu proses yang memanfaatkan reaksi anaerobik (tanpa oksigen). Oleh karena itu, untuk memastikan tidak adanya oksigen dalam fermentor utama, maka dialirkan gas nitrogen ke dalam fermentor secara kontinu.

3. Fermentasi

Proses fermentasi dalam teknologi bioproses merupakan tahap yang paling penting serta merupakan tahap utama. Temperatur, pH, konsentrasi substrat, ketiadaan oksigen merupakan faktor-faktor yang harus diperhatikan agar produksi PDO (oleh bakteri *Klebseilla pneumoniae*) optimum. Fermentasi dilakukan secara *batch*. Pada pabrik ini, volume kerja

total untuk proses fermentasi utama adalah 104 m³. Sedangkan untuk kondisi operasi, fermentasi dilakukan pada temperatur 37°C serta nilai pH dijaga pada pH netral (pH = 7,0) dengan penambahan larutan KOH 30% [Menzel et al., 1997].

Menurut reaksi pembentukan produk PDO [Menzel et. al., 1997]:



jumlah kebutuhan amonia stoikiometris yang diperlukan untuk pembentukan satu mol PDO adalah 0,062 mol amonia atau 35,14 kg amonia terlarut (NH₄OH 25%-w H₂O) dalam satu m³ volum kerja. Jumlah amonia harus dibuat berlebih agar pembentukan produk PDO dapat optimum. Suplai amonia ke dalam fermentor utama diberikan *excess* sebesar 30% dari kebutuhan amonia stoikiometri.

Selain itu, hal lain yang sangat perlu untuk diperhatikan dalam proses fermentasi ini adalah untuk menjaga kondisi proses tetap dalam keadaan anaerobik sepenuhnya. Hal ini dilakukan untuk mencegah pembentukan etanol sebagai hasil reaksi samping. Untuk produk yang dihasilkan selama fermentasi, dari reaksi 2.1 tersebut, dapat diketahui bahwa selain PDO dihasilkan pula asam asetat (produk samping), karbon dioksida (CO₂), serta biomassa.

4. Proses pemisahan dan pemurnian produk

Setelah proses fermentasi selesai dilakukan, produk yang dihasilkan kemudian dialirkan ke tahap mikrofiltrasi. Pada tahap ini, seluruh biomassa (bakteri *Klebsiella pneumoniae*) dipisahkan dari air *broth*-nya dengan memanfaatkan *driving force* berupa beda tekan dan perbedaan ukuran partikel yang dapat melewati pori-pori membran.

Selain berhasil memisahkan biomassa, tahap ini juga berhasil memisahkan *ash* dan *soap* (berasal dari *crude glycerol*) yang terdapat pada aliran produk. Aliran keluar dari alat mikrofiltrasi ini (*permeat*) mengandung 85% w/w dari aliran masuk. Setelah keluar dari membran mikrofiltrasi, aliran (*permeat*) kemudian memasuki tahap pemekatan menggunakan membran *reverse osmosis*. Pada tahap ini konsentrasi produk ditingkatkan dari 0,03 kg/L menjadi 0,2 kg/L dengan pemisahan sejumlah besar air. Larutan yang mengandung produk dialirkan ke unit *ion exchange*. Pada tahap ini, garam-garam, CO₂ yang terlarut serta asam asetat yang terkandung di dalam aliran akan dihilangkan dengan memanfaatkan resin-resin penukar ion. Penukaran ion dilangsungkan dalam 4 tahap, pada 4 kolom penukar ion berisi jenis resin yang berbeda-beda. Tahap pertama adalah pertukaran ion menggunakan resin asam lemah untuk memisahkan kation berupa K⁺, Na⁺, Mg²⁺ dan NH⁴⁺. Selanjutnya, anion-anion asam lemah dipisahkan menggunakan resin basa lemah. Kolom ketiga berisi resin asam kuat untuk memisahkan anion-anion basa kuat seperti SO₄²⁻, PO₄³⁻ dan Cl⁻. Terakhir, resin basa kuat digunakan untuk memisahkan

kation yang masih tersisa. Hasil proses pertukaran ion ini dapat dianggap hanya terdiri dari PDO, gliserol dan H₂O.

Keluaran dari *ion exchange* kemudian diproses lebih lanjut pada tahap evaporasi vakum. Di *evaporator*, proses yang akan terjadi adalah proses penguapan air yang masih terdapat di dalam aliran produk dimana jumlah air yang berhasil diuapkan hampir 100% (penguapan air mencapai 99,5%-w). Setelah melalui *evaporator*, selanjutnya aliran yang masih mengandung produk PDO akan melalui tahap distilasi vakum. Pada proses distilasi ini dengan memanfaatkan perbedaan titik didih senyawa-senyawa yang ada, maka akan dipisahkan antara produk PDO (*top product*) dengan gliserol (*bottom product*). Akhirnya setelah tahap-tahap pemisahan dan pemurnian tersebut maka didapatkan produk 1,3-propandiol dengan kemurnian 99,84%-w.