

BAB II

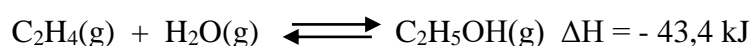
PEMILIHAN DAN DESKRIPSI PROSES

2.1. Pemilihan Proses

Etanol atau *ethyl alcohol* (CH₃CH₂OH) sudah dikenal sejak tahun 3000 SM melalui fermentasi. Teknologi proses pembuatan etanol kemudian berkembang. Proses sintesis etanol diantaranya adalah Hidrasi langsung etilen berkatalis, Konversi Gas Sintetis, Homologasi Metanol, Karbonilasi methanol dan metil asetat, Fermentasi (Kosaric, 2001)

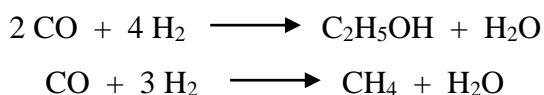
2.1.1. Hidrasi langsung etilen berkatalis

Proses hidrasi dari etilen menjadi etanol merupakan reaksi dapat balik. Pada kondisi reaktor 200-300 °C, 5-8 Mpa, Equimolar etilen dan air menghasilkkan konversi 22% pada kesetimbangan. Katalis yang digunakan adalah asam, umumnya katalis asam fosfat.



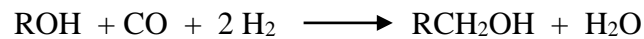
2.1.2. Konversi Gas Sintetis

Setelah ditemukannya metode sintesis metanol dari karbon monoksida dan hidrogen, penelitian dilanjutkan untuk mensintesis alkohol gugus lebih panjang, yaitu etanol. Metode untuk memproduksi etanol dari gas sintetis adalah dengan memodifikasi katalis yang mengandung alkali dan kobalt.



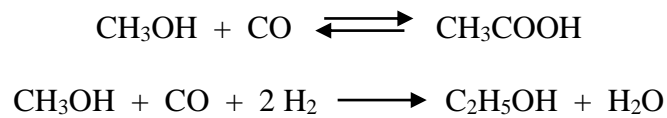
2.1.3. Homologasi Metanol (Hidrokarbonilasi)

Proses ini menghasilkan *yield* etanol yang relatif kecil. Produk proses ini lebih kaya akan alkohol rantai yang lebih panjang, seperti *formate*, *acetate esters* dan produk teroksidasi lainnya. Produk samping dapat terbentuk karena terjadi reaksi *homologation* lanjutan etanol dengan alkohol lain dan juga terjadi reaksi karbonilasi.



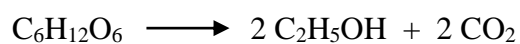
2.1.4. Karbonilasi Methanol dan Metil Asetat

Langkah awal konversi metanol menjadi etanol adalah reaksi karbonilasi metanol menjadi asam asetat. Kemudian asam asetat dapat dihidrogenasi langsung untuk menjadi etanol. Reaksi hidrogenasi langsung ini membutuhkan peralatan bertekanan tinggi, dan prosesnya sangat korosif.



2.1.5. Fermentasi

Produksi etanol melalui fermentasi tergolong memiliki selektivitas tinggi (kecilnya akumulasi produk samping, tingginya *yield* etanol), laju fermentasi yang tinggi, toleransi yang tinggi terhadap penambahan konsentrasi substrat dan konsentrasi etanol serta stabilitas konversi pada suhu tinggi juga diinginkan. Walaupun demikian, *Yeast* yang mempunyai semua karakter seperti ini masih dalam pengembangan.



(Kosaric, 2001)

Pertimbangan pemilihan proses di atas menghasilkan proses fermentasi merupakan proses yang paling baik. Baik menurut segi selektivitas, *yield*, dan kondisi. Pertimbangan bahan baku juga mengarah pada proses fermentasi, yaitu gula. Proses produksi etanol dari gas sintetis ataupun etilen masih berasal dari turunan produk petroleum, yang ketersediaanya semakin terbatas seiring waktu.

2.2. Pemilihan Bahan Baku

Fermentasi adalah proses yang memanfaatkan kemampuan mikroba yang dikendalikan oleh manusia untuk memperoleh produk yang berguna, dimana terjadi pemecahan karbohidrat dan asam amino secara anaerob. Bahan baku fermentasi berupa karbohidrat akan diubah menjadi gugus gula yang lebih kecil, yaitu glukosa. Bahan baku fermentasi sebenarnya adalah gula, adapun karbohidrat maupun polisakarida lain harus terlebih dulu disederhanakan agar bakteri, jamur atau enzim fermentasi mampu memprosesnya menjadi produk yang lebih bernilai.

Negara produsen etanol terbesar didunia diantaranya adalah Brazil, Amerika Serikat. Brazil menggunakan bahan baku Gula Tebu sedangkan Amerika Serikat gunakan Pati Jagung. Penggunaan Jagung sebagai bahan baku etanol berimbas pada harga Jagung yang juga sebagai bahan pangan. Produksi Jagung menjadi Etanol dituduh bersalah atas kenaikan harga pangan di seluruh dunia. Hal ini terjadi karena tingginya permintaan akan Jagung menyebabkan petani Amerika Serikat lebih memilih menanam Jagung dibanding lainnya. (Gupta, 2010). Sama halnya yang terjadi di Indonesia, harga Ubi Kayu meningkat pesat ketika industri etanol menggunakan Ubi Kayu sebagai bahan baku.

Indonesia masih dalam proses menuju Swasembada Pangan. Pemerintah masih mencari cara alternatif untuk menjaga stabilitas pangan di Indonesia. Tujuan swasembada pangan diharapkan dapat mengurangi impor bahan berpati ke Indonesia. Hal ini tentunya akan berkebalikan, jika industri yang dibangun di Indonesia masih menggunakan bahan pangan. Sehingga diperlukan bahan baku etanol alternatif yang tidak bersaing dengan bahan pangan.

2.2.1. Bahan baku fermentasi

Bahan baku fermentasi untuk menghasilkan etanol dikelompokkan menjadi 3, yaitu

a. Gula

- Gula dapat bersumber dari gula tebu, gula bit, molase dan buah-buahan.
- Gula dapat langsung difermentasi menjadi etanol.

b. Pati

- Pati dapat bersumber dari bahan makanan seperti jagung, singkong, kentang dan akar tanaman.
- Pati harus dihidrolisis terlebih dahulu menjadi gula sebelum difermentasi menjadi etanol.
- Bahan barpati masih dapat dikonsumsi sebagai pangan, sehingga tidak menjadi pilihan bahan baku pra rancang pabrik ini.

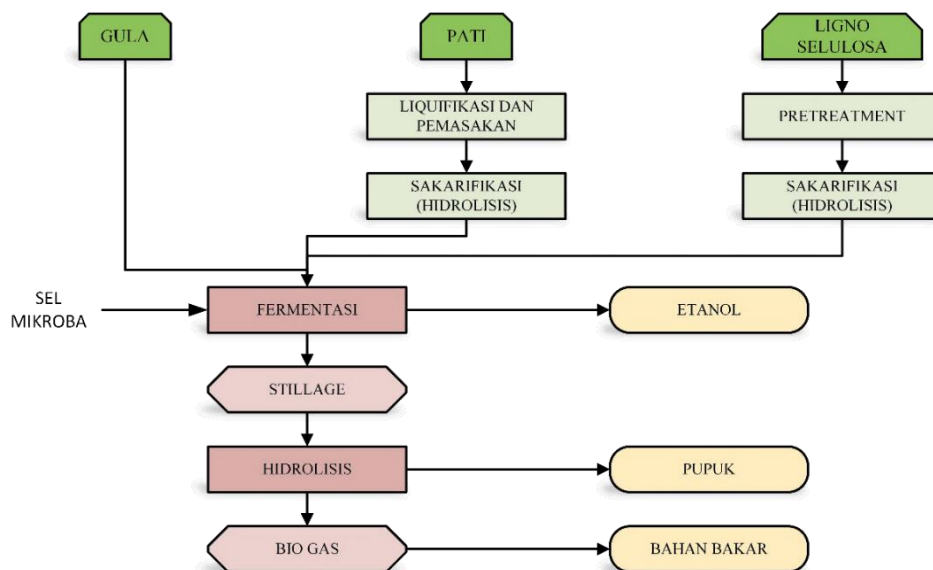
c. Selulosa

- Selulosa dapat berasal dari kayu, limbah pertanian, limbah pabrik pulp dan kertas.
- Selulosa harus dikonversi menjadi gula dengan bantuan asam mineral (Lin dan Tanaka, 2006).

- Selulosa adalah bahan yang tidak bersaing dengan pangan, sehingga bahan baku yang digunakan pada Pra Rancang Pabrik Etanol ini adalah Selulosa.

2.2.2. Sumber Selulosa

Selulosa merupakan salah satu komponen utama dari biomasa. Komponen utama biomassa lainnya adalah hemiselulosa dan lignin. Bahan terbanyak penyusun tumbuhan adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Bahan lignoselulosa sangat potensial untuk menjadi bahan baku etanol murah karena ketersediaannya yang melimpah dan tidak memberikan tekanan pada rantai makanan. Selulosa dan hemiselulosa dapat dikonversi menjadi etanol dengan terlebih dahulu dikonversi menjadi gula. Walaupun demikian, proses pengolahannya lebih rumit. Persentase biomassa berdasarkan komponen utamanya ditampilkan pada Tabel 2.1.



Gambar 2.1. Diagram alir proses pembuatan etanol secara fermentasi dari Gula, Pati dan Lignoselulosa.

Sumber: Rama, 2008

Tabel 2.1. Kandungan komponen utama biomassa

<i>Biomass</i>	<i>Cellulose (wt %)</i>	<i>Hemiselulose (wt %)</i>	<i>Lignin (wt %)</i>
Tongkol Jagung ⁽¹⁾	45	35	15
Rumput ⁽¹⁾	25-40	35-50	10-30
Daun ⁽¹⁾	15-20	80-85	0
Kertas Koran ⁽¹⁾	40-55	25-40	18-30
Ampas Tebu ⁽²⁾	52,7	17,5	24,2

Sumber: ⁽¹⁾Kumar et al., 2009 dan ⁽²⁾Samsuri et al., 2007.

Berbagai sumber selulosa di atas, dipilihlah ampas tebu sebagai bahan baku Industri Etanol. Analisa ketersediaan ampas tebu dijelaskan pada subbab 1.3. Ampas tebu dipilih karena jumlah selulosanya yang tinggi, ketersediaanya melimpah, dan terkonsentrasi di suatu tempat.

2.2.3. Ampas Tebu

Ampas tebu (Bagas) merupakan hasil samping proses pembuatan gula tebu (*sugar cane*). Ampas tebu yang dihasilkan sekitar 35 – 40% dari berat tebu giling. Ampas tebu sebagian besar mengandung lignoselulosa. Panjang seratnya antara 1,7 sampai 2 mm dengan diameter sekitar 20 mikro, sehingga ampas tebu ini dapat memenuhi persyaratan untuk diolah menjadi papan buatan. Serat bagase tidak dapat larut dalam air dan sebagian besar terdiri dari selulosa, pentosan dan lignin (Husin, 2007).

2.3. Proses Pembuatan Etanol

Pembuatan etanol dari bahan lignoselulosa memerlukan empat unit proses utama yaitu:

- a. *Pretreatment*, bertujuan untuk memisahkan kandungan ampas tebu antara selulosa, hemiselulosa dan lignin, sehingga reagen baik enzim maupun asam

dapat berkontak dengan selulosa lebih baik. Luas kontak yang lebih baik menyebabkan konversi bahan baku menjadi lebih sempurna.

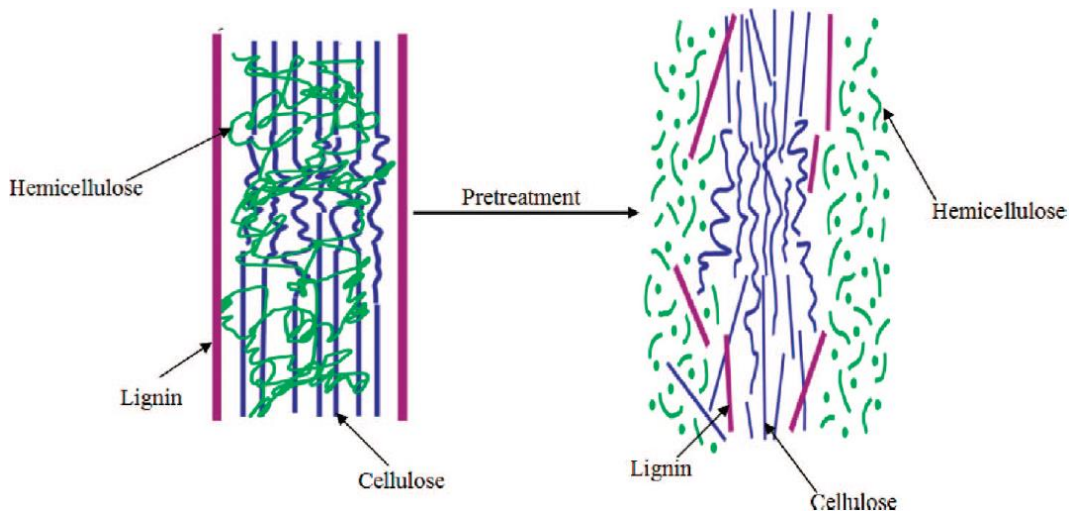
- b. Hidrolisis, untuk menghidrolisis polimer selulosa dan hemiselulosa menjadi monomernya, yaitu gula heksosa dan gula pentosa.
- c. Fermentasi, memfermentasi monomer gula heksosa dan gula pentosa menjadi etanol dengan menggunakan mikroorganisme.
- d. Purifikasi, pemurnian etanol dengan melalui proses distilasi dan dehidrasi.

Proses-proses tersebut di atas memiliki banyak jenis. Penjelasan tiap jenis proses untuk memperoleh pemilihan yang tepat dijelaskan sebagai berikut.

2.3.1. *Pretreatment*

Pretreatment bertujuan untuk memisahkan lignin dan hemiselulosa, mengurangi kristalinitas selulosa, dan meningkatkan porositas material. *Pretreatment* harus memenuhi kriteria sebagai berikut,

1. Mempermudah pembentukan gula atau memperbaiki kemampuan hidrolisis enzimatis
2. Terhindar dari hilangnya gula
3. Terhindar dari terbentuknya komponen penghambat proses hidrolisis enzimatis dan fermentasi
4. *Cost efective*



Gambar 2.2. Skema konversi biomassa pada proses *pretreatment*

Sumber: Kumar, 2009.

Proses *pretreatment* terbagi menjadi 3 jenis perlakuan, yaitu fisika, kimia dan kombinasi fisika-kimia. Penjelasan singkat jenis perlakuan tersebut adalah sebagai berikut.

a. Fisika, Dalam perlakuan fisika terdapat beberapa metode yaitu;

- *Mechanical comminution*, yaitu dengan proses *chipping*, *grinding* dan *milling*. Ukuran setelah *chipping* umumnya 10-30 mm dan 0.2-2 mm setelah *milling*. Tujuan utama metode ini adalah mengurangi kristalinitas material sehingga meningkatkan daya cerna enzimatis dan biologis pada proses selanjutnya.
- *Vapour Explosion*, adalah metode yang paling umum digunakan untuk *pretreatment* material lignoselulosa. Pada metode ini, biomassa dikontakkan dengan *saturated Steam* bertekanan tinggi kemudian tekanan dikurangi dan berulang, sehingga biomassa meledak karena kehilangan tekanan.
- *Thermohidrolisis*, yaitu menggunakan air panas dengan tekanan tinggi (*saturated point*) untuk menghidrolisisa hemiselulosa.

b. Kimia, dalam perlakuan kimia terdapat beberapa metode yaitu;

- *Dilute Acid Hydrolysis*, yaitu dengan menggunakan larutan asam pekat seperti asam sulfat dan asam klorida. Metode ini mampu mendapatkan laju reaksi yang tinggi. Pada temperatur moderat, *yield* proses sakarifikasi akan berkurang karena gula yang terdekomposisi, sehingga *Dilute Acid Hydrolysis* lebih diinginkan pada temperatur tinggi.
- *Alkaline Hydrolysis*, yaitu dengan menggunakan sodium atau kalsium hidroksida. Metode ini dapat menghidrolisis dengan cara reaksi saponifikasi rantai ester yang mengikat xylan hemiselulosa dengan komponen lain, sebagai contoh, ikatan lignin dan hemiselulosa. Akibat reaksi tersebut porositas material bertambah karena ikatan silang material hilang.
- *Organosolv*, merupakan campuran pelarut organik (methanol atau aseton) dan katalis asam (H_2SO_4 atau HCl) yang digunakan untuk memecah kandungan lignin dan hemiselulosa. Penghilangan pelarut organik perlu dilakukan untuk mencegah terhambatnya pertumbuhan mikroorganisme pada proses selanjutnya, enzimatik hidrolisis dan fermentasi.
- *Biologic*, dengan menggunakan fungi untuk mendegradasi lignin. Keuntungan menggunakan metode ini adalah kebutuhan energi yang sedikit, dan kondisi operasi yang ringan. Namun, laju hidrolisis metode ini sangat rendah.

c. Kombinasi Fisika dan Kimia, terdapat beberapa metode yaitu;

- *Catalyzed Vapour Explosion*, yaitu dengan penambahan H_2SO_4 atau SO_4 atau CO_2 dalam proses *Vapour explosion*. Proses ini dapat menaikkan efisiensi dari hidrolisa enzim, dan memisahkan kandungan hemiselulosa.

- AFEX (*ammonia fibre explosion*), prinsip AFEX hampir sama dengan *Vapour Explotion* yaitu kontak *Steam* tekanan tinggi dan hilang tekan bergantian, dan uap yang digunakan mengandung ammonia.
- *CO₂ explosion*, yaitu dengan menghancurkan biomassa yang ditreatment dengan menggunakan uap *CO₂ saturated* serta pengurangan tekanan. Dosis yang umum digunakan adalah 4 kg *CO₂*/kg fiber pada tekanan 5,62 Mpa. *CO₂* yang digunakan secara hipotesis dapat membentuk asam berkarbon yang dapat mempercepat proses reaksi hidrolisis (Pradhan, 2007).

Tabel 2.2. Perbandingan kondisi Proses *Pretreatment*

Proses	T / P (°C / bar)	Waktu (menit)	Xylose yield	Cost
<i>Vapour explotion</i>	160–260	2	45 % - 65 %	-
<i>Thermohidrolisis</i>		30	88 % - 98 %	-
<i>Dilute Acid Hydrolysis</i>	>160	2-10	75 % - 90 %	+
<i>Alkaline Hydrolysis</i>			60 % - 75 %	++
<i>Organosolv</i>		40-60	70 % - 80 %	
<i>Catalyzed Vapour Explosion</i>	160–220	1-4	88%	-
<i>AFEX (ammonia fibre explosion)</i>	90	30	50 - 90 %	-
<i>CO₂ explosion</i>	56,2		75%	+

Sumber: Hamelinck, et al, 2005

Keterangan : Tanda “ + ” menunjukkan pengaruh keuntungan (biaya rendah)

Tabel 2.3. Perbandingan keuntungan dan kerugian Proses *Pretreatment*

Proses	Keuntungan	Kerugian
<i>Mechanical pretreatment</i>	- Mengurangi kristalinitas selulosa	- Konsumsi power lebih besar dibandingkan energi yang dimiliki biomasasa
<i>Vapour Explosion</i>	- Terjadi penurunan hemiselulosa - <i>lignin transformation</i> - <i>Cost effective</i>	- Matrix karbohidrat tidak pecah dengan baik - Menghasilkan inhibitor mikroorganisme
<i>AFEX</i>	- Meningkatkan jumlah aksesibilitas permukaan - Menghilangkan lignin dan hemiselulosa - Tidak menghasilkan inhibitor mikroorganisme	- Tidak efisien untuk biomassa yang kaya akan lignin
<i>CO2 explosion</i>	- Meningkatkan jumlah aksesibilitas permukaan - <i>Cost effective</i> - Tidak menghasilkan inhibitor mikroorganisme	- Tidak merubah lignin dan hemiselulosa
<i>Ozonolysis</i>	- Mengurangi kandungan lignin - Tidak menghasilkan inhibitor mikroorganisme	- Dibutuhkan ozon yang banyak - Mahal
<i>Dillute acid hydrolysis</i>	- Menghidrolisis hemiselulosa - Merubah struktur lignin	- Mahal - Korosif terhadap alat - Menghasilkan zat beracun
<i>Alkaline hydrolysis</i>	- Menghilangkan lignin dan hemiselulosa - Meningkatkan jumlah aksesibilitas permukaan	- Lamanya waktu tinggal - Garam yang terbentuk tidak diperoleh kembali dan menyatu dengan biomassa
<i>Organosolv</i>	- Menghidrolisis lignin dan hemiselulosa	- Solven harus dihilangkan lebih dulu, diuapkan, dan di- <i>recycle</i> - Mahal
<i>Pyrolysis</i>	- Menghasilkan produk gas dan liquid	- Temperatur tinggi - Menghasilkan abu
<i>Pulsed electrical field</i>	- Kondisi ramah lingkungan - Menghancurkan struktur sel - Peralatan sederhana	- Proses butuh lebih banyak penelitian
<i>Biological</i>	- Menghancurkan lignin dan hemiselulosa - Kebutuhan energi minim	- Laju hidrolisis lambat

Sumber: Kumar, 2009.

Penjelasan di atas memberikan arahan pada pemilihan *Dilute Acid Hydrolysis* sebagai *pretreatment*. *Dilute Acid Hydrolysis* memiliki konversi yang tinggi, dan waktu yang singkat, sehingga tidak diperlukan *recycle* untuk meningkatkan konversi, dan beban kerja alat tidak lebih besar, serta biaya operasi yang lebih rendah dibanding *Thermohidrolisis* yang mampu memberikan yield lebih besar.

2.3.2. Hidrolisis

Hidrolisa meliputi proses pemecahan polisakarida di dalam biomassa lignoselulosa, yaitu selulosa dan hemoselulosa menjadi monomer gula penyusunnya. Hidrolisis sempurna selulosa menghasilkan glukosa. Sedangkan hemiselulosa menghasilkan beberapa monomer gula pentose (C5) dan heksosa (C6).



Terdapat dua macam proses hidrolisis yang sering digunakan yaitu dengan menggunakan asam dan enzim selulase. Proses hidrolisis tanpa melalui *pretreatment* diperoleh *yield* sebesar < 20%, sedangkan hasil *yield* yang diperoleh setelah *pretreatment* adalah lebih dari 90%.

a. Hidrolisis Asam

Ampas tebu dapat dihidrolisis dengan larutan asam untuk memperoleh campuran gula glukosan dan xylosa sebagai komponen utama. Walaupun demikian, hidrolisat dapat mengandung asam asetat, furfurat, *phenolic compound*, atau komponen turunan lignin. Komponen ini dapat berpotensi menghambat proses mikrobial dan enzimatik selanjutnya.

Perlakuan hidrolisis asam menggunakan 2 tahapan (*two stage acid processes*) telah terbukti dapat mengurangi pembentukan komponen penghambat dan

memperoleh xylosa dan glukosa lebih banyak. Tahap pertama menggunakan larutan asam sulfat pada temperatur moderat telah terbukti efisien memproduksi xylosa dari hemiselulosa. Tahap kedua menggunakan kondisi yang lebih tinggi dapat mengkonversi selulosa menjadi glukosa (Gregg dan Saddler, 1995).

Tahap pertama dilakukan pada kondisi proses 0,7 % asam sulfat, suhu 190 °C untuk produksi gula 5 atom karbon. Tahap kedua, sisa padatan dengan kandungan selulosa yang lebih tahan, dioperasikan dengan kondisi operasi yang lebih tinggi yaitu, 215 °C, dengan asam 0,4 % untuk produksi gula 6 atom karbon. Kedua *stage* ini mempunyai waktu tinggal selama 3 menit. *Yields* yang dihasilkan sebesar 89 % untuk *mannose*, 82 % untuk *galactose*, namun hanya 50 % untuk *glucose*. Kemudian hasil dari proses hidrolisis yang diperoleh di fermentasi menjadi alkohol pada proses selanjutnya (US DOE 2003: Graf dan Koehler, 2000).

Proses hidrolisis asam pekat dapat menghasilkan *yield* gula yang sangat besar (> 90 %), dapat digunakan pada berbagai jenis bahan baku lignoselulosa, waktu yang dibutuhkan relatif cepat, dan memberikan nilai degradasi yang sedikit. Proses ini dapat meminimalisir kebutuhan asam dengan menggunakan pemisahan asam untuk didaur ulang kembali. Sejak tahun 1948 pemisahan ini menggunakan *membran separation* untuk mengembalikan asam sebesar 80 %, namun sekarang menggunakan *continuous ion exchange* yang dapat mengembalikan asam sebesar lebih dari 97 % dengan kandungan gula yang hilang sebesar 2 %. Peralatan yang dibutuhkan pada proses ini lebih mahal jika dibandingkan dengan menggunakan proses hidrolisis asam encer.

b. Hidrolisis Enzimatis

Hidrolisis enzimatis selulosa menjadi glukosa dilakukan dengan menggunakan enzim selulosa yang merupakan katalisator tinggi. Kebutuhan biaya operasi hidrolisis enzimatis lebih rendah dibanding hidrolisis asam, karena kondisi operasi yang ringan (pH 4,5–5,0 dan pada suhu 40-50 °C), dan tidak menyebabkan korosi, kebutuhan utilitas yang sedikit, dan kadar racun yang dihasilkan sedikit (Sun dan Cheng, 2002).

Enzim selulase dapat diproduksi oleh jamur dan bakteri. Mikroorganisme ini bisa anaerobik atau aerobik, mesofilik atau termofilik. Karena anaerob memiliki laju pertumbuhan yang rendah, umumnya saat ini banyak dilakukan penelitian yang terfokus pada jamur. Jamur *Trichoderma* merupakan jamur yang banyak dipelajari untuk produksi enzim selulosa.

Enzim selulosa adalah campuran dari berbagai enzim. Minimal terdiri dari 3 enzim, yaitu; (1) *Endoglucanase* (EG, *endo-1,4 glucanohydrolase*) yang menyerang kristalinitas serat selulosa dan menciptakan rantai ujung bebas; (2) *Exoglucanase* atau *cellobiohydrolase* (CBH, *1,4 glucan cellobiohydrolase*) mendegradasi lebih lanjut rantai ujung bebas dengan menghilangkan *cellobiose unit*; (3) β – *glucosidase*, menghidrolisa *cellobiose unit* dan memproduksi glukosa.

Sebagai tambahan selain 3 enzim diatas dapat juga ditambahkan enzim penyokong yang menghidrolisis hemiselulosa seperti enzim *glucuronidase*, *acetylerase*, *xylanase*, β -*xylosidase*, *galactomannanase* dan *glucomannanase*.

Faktor yang mempengaruhi hidrolisis enzimatis adalah substrat, aktifitas enzim selulase, kondisi reaksi (pH, temperatur, dll).

Tabel 2.4. Perbandingan macam-macam Proses Hidrolisis

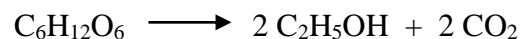
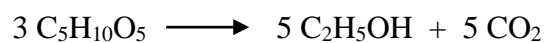
<i>Process</i>	<i>Input</i>	<i>Temperature</i>	<i>Time</i>	<i>Saccharification</i>
<i>Dilute Acid</i>	< 1 % H ₂ SO ₄	215 °C	3 min	50 % - 70 %
<i>Concentrated</i>	30 % - 70 % H ₂ SO ₄	40 °C	2 -6 hour	90%
<i>Enzymatic</i>	<i>Cellulase</i>	70 °C	1,5 day	75 % - 95 %

Sumber: Hamelinck, dkk, 2005.

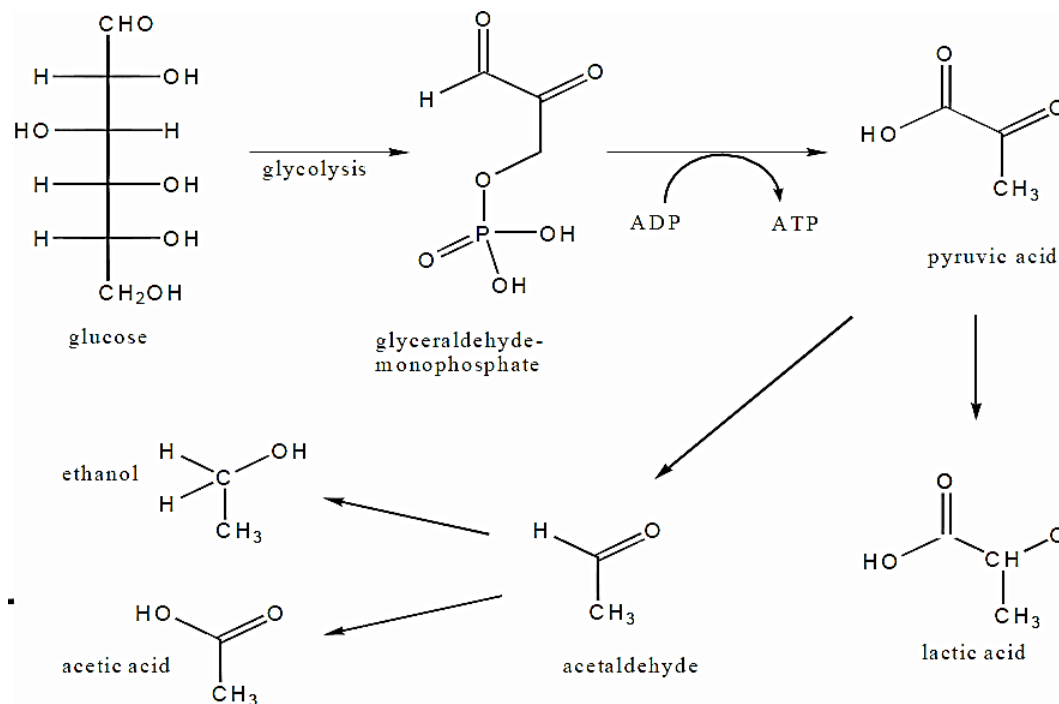
Penjelasan metode hidrolisis diatas mengarahkan pada pemilihan proses hidrolisis menggunakan enzim. Hidrolisis enzim lebih *cost efective*, kurang korosif, temperatur rendah, dan kadar produk penghambat lebih sedikit. Walaupun waktu yang dibutuhkan lebih lama, tetapi biaya operasi (Asam dan *Steam*) lebih rendah dibanding lainnya.

2.3.3. Fermentasi

Fermentasi dapat dilakukan oleh baik bakteri, *yeast*, atau jamur. Berdasarkan reaksi, *yield* teoritis maksimum etanol adalah 0,49 dan 0,51 karbon dioksida setiap gram gula.



Bakteri mendapat perhatian lebih para peneliti karena memiliki kemampuan fermentasi yang cepat. Umumnya bakteri mampu memfermentasi dalam hitungan menit dibanding *yeast* yang memfermentasi dalam hitungan jam. Semua mikroorganismenya mempunyai batasan, seperti ketidakmampuan memfermentasi gula C₆ dan C₅, *yield* etanol rendah, ketahanan terhadap konsentrasi gula dan etanol.



Gambar 2.3. Metabolisme mikrobal dari glukosa menjadi etanol, asam asetat
Sumber: Ali, 2008.

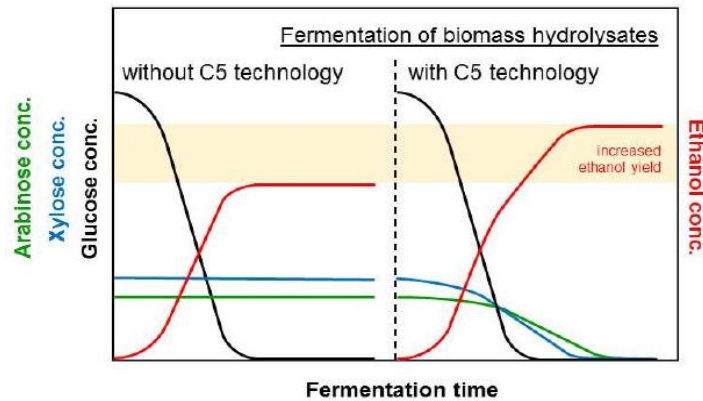
2.3.4. Konfigurasi Proses Hidrolisis dan Fermentasi

Keterbatasan mikroba terhadap konsentrasi gula dan alkohol menghasilkan teknologi yang menggabungkan antara hidrolisis dan fermentasi dalam satu wadah. Hidrolisis yang masih sebagian dapat mengurangi hambatan mikroorganisme terhadap konsentrasi gula berlebih. Ketika proses hidrolisis dan fermentasi digabung, maka produk intermediet penghambat dapat diminimalisir, sehingga *yield* berpotensi lebih besar. Konversi pentosa menjadi etanol juga dapat menambah *yield* perolehan etanol dari bahan baku lignoselulosa, seperti yang ditunjukkan oleh gambar 2.4.

a. *Separated Hidrolysis and Fermentation (SHF)*

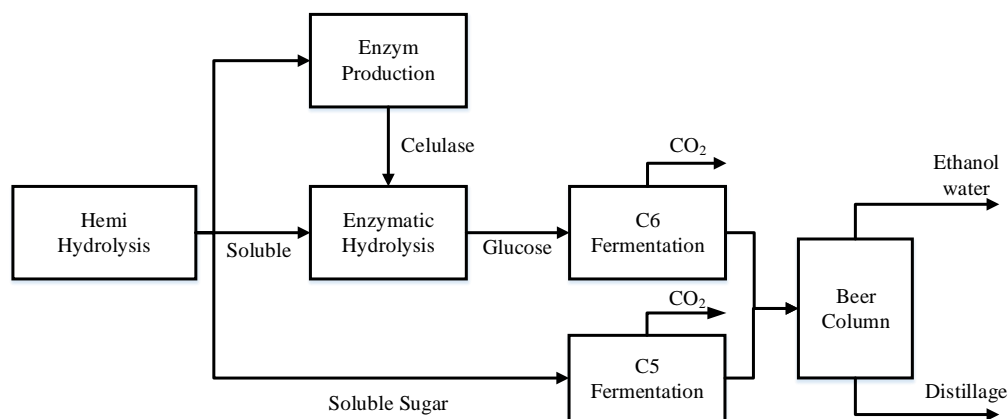
Pada konfigurasi SHF, proses hidrolisa enzim terpisah dengan proses fermentasinya. Liquid mengalir bersama dari proses *pre-treatment* masuk ke

dalam reaktor hidrolisa untuk di hidrolisis menjadi monomer gulanya, kemudian masuk ke reaktor fermentasi.



Gambar 2.4. Perbandingan fermentasi dengan dan tanpa pentosa

Campuran dari hasil fermentasi kemudian di distilasi untuk mendapatkan etanol dan meninggalkan xylosa yang tidak terkonversi. Dalam reaktor kedua, xylosa difermentasi menjadi etanol dan etanol di distilasi kembali. Hidrolisis selulosa dan fermentasi glukosa boleh juga terletak paralel dengan fermentasi xylosa (Hamelinck, dkk. 2005).

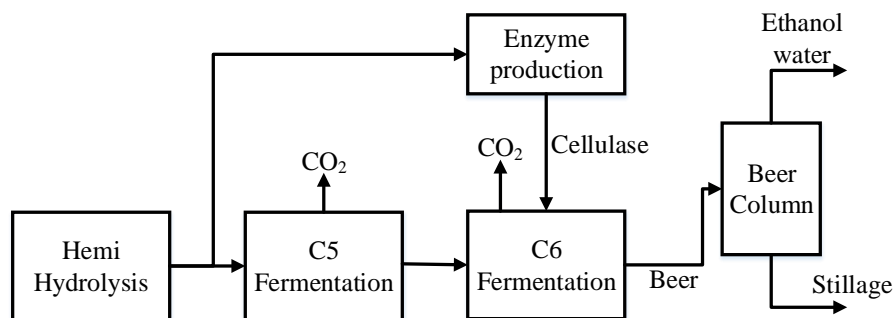


Gambar 2.5. Blok Proses *Separated Hidrolysis and Fermentation* (SHF)

b. *Simultaneous Saccharification and Fermentation* (SSF)

Pada integritas proses SSF ini menggabungkan tahap hidrolisa dari selulosa dengan tahap fermentasi langsung dari glukosa yang dihasilkan (hidrolisa

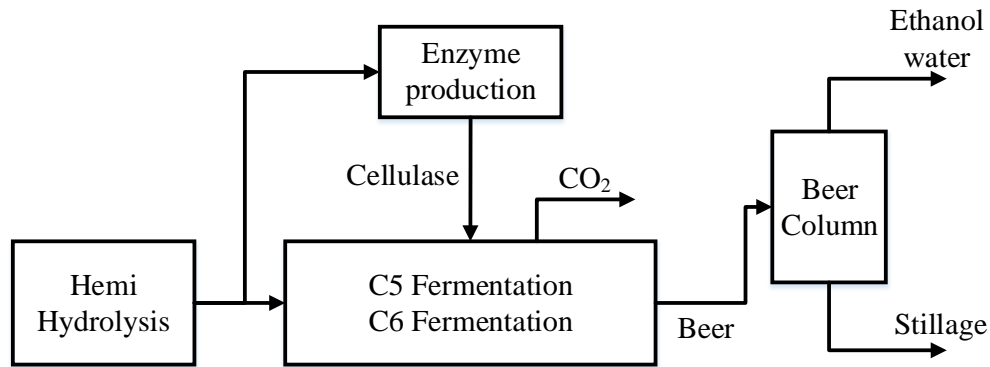
selulosa dan fermentasi gula C6 terjadi serentak pada satu reaktor). Proses ini mengurangi jumlah reaktor yang meliputi pengurangan reaktor hidrolisa yang dijalankan dengan terpisah, yang lebih penting dari proses ini adalah menghindari masalah dari terbentuknya gula penghambat (inhibitor). Selain itu pada proses SSF mempunyai beberapa keuntungan dibandingkan dengan proses Sakarifikasi dan fermentasi pada selulose dilakukan secara terpisah, yaitu dapat mengurangi resiko kontaminasi, diperlukan beban enzim lebih rendah, kecepatan raksi hidrolisis lebih cepat, *yield* produk lebih tinggi, dan biaya operasi lebih rendah. (Gong, dkk, 1999)



Gambar 2.6. Blok Proses *Simultaneous Saccharification and Fermentation* (SSF)

c. *Simultaneous Saccharification and Co – Fermentation* (SSCF)

Proses SSCF adalah pengembangan dari proses SSF yang dilakukan oleh National Renewable Energy Laboratory (NREL) dan sangat mirip dengan proses SSF. Hanya saja pada proses ini tahap hidrolisis selulosa dan fermentasi glukosa dan xylosa terjadi secara serentak dalam satu reaktor. (*Chiara Piccolo dan Fabrizio Bezzo, 2007*).



Gambar 2.7. Blok Proses *Simultaneous Saccharification and Co – Fermentation*

Konfigurasi Proses Hidrolisis dan Fermentasi yang digunakan adalah SHF. Konfigurasi ini memiliki kelebihan mudah untuk kontrol proses, dimana ketika terjadi proses sakarifikasi terganggu, reaktor hidrolisis dapat langsung dicek dan ditindak tanpa harus mengganggu proses fermentasi setelahnya.

2.4. Tipe Aliran Proses Fermentasi

a. *Periodically operating fermentation process*

Proses fermentasi ini adalah proses yang sudah umum dilakukan. Proses fermentasi dimulai dengan mengisi *vessel* dengan *slurry*. *Slurry* terlebih dulu diberi *yeast* dengan kepadatan tertentu pada *vessel* terpisah. Kemudian *slurry* difermentasi hingga kadar gula terkonversi maksimum menjadi etanol. Ketika selesai, *slurry* hasil fermentasi (umumnya 72 jam) dikosongkan dan *slurry* dialirkan ke proses distilasi. *Vessel* bisa diisi dengan *slurry* baru setelah dibersihkan.

Keunggulan proses fermentasi ini adalah minimnya pengawasan yang dibutuhkan, dan kontaminasi tidak menyebar dari *vessel* ke lain *vessel*. Kekurangan yang dimiliki proses fermentasi ini adalah lamanya fermentasi (72 jam) dan membutuhkan waktu untuk mengisi dan mengeluarkan *slurry*.

Kekurangan ini mengharuskan memiliki *vessel* yang sangat besar untuk kapasitas yang sama.

b. Cyclic fermentation process

Proses fermentasi ini membutuhkan 8 *vessel* berdekatan. *Vessel* diisi oleh *slurry* di *vessel* pertama, kemudian *vessel* ke dua dengan *overflow*, hingga *vessel* ke tujuh terisi. Fermentasi terjadi secara periodik. *Vessel* dikosongkan dari *vessel* ke tujuh, hingga *vessel* pertama dengan berurutan. Proses fermentasi berikutnya dimulai dari *vessel* ke tujuh, menuju *vessel* pertama. Pembersihan dilakukan secepatnya, ketika proses pengosongan dilakukan.

Keunggulan proses ini adalah minimnya kebutuhan volume *vessel* untuk kapasitas proses yang sama, yaitu dengan mengurangi durasi fermentasi menjadi 64 jam. Kekurangan proses fermentasi ini adalah *vessel* yang pertama diisi *slurry* merupakan *vessel* yang terakhir dibersihkan. Hal ini menyebabkan proses ini sangat rentan dengan kontaminasi.

c. Continuous two stream process

Proses fermentasi ini terdiri dari 8 *vessel* yang terhubung dengan pipa pada $\frac{3}{4}$ tinggi tangki. Fermentasi dimulai dengan mengisi *vessel* 1 dengan *slurry* mengandung *yeast* dan *slurry* yang tidak mengandung *yeast*. Setelah *vessel* berisi 100 juta sel/ml diperoleh, sebanyak 65% *slurry* dalam *vessel* 1 dialirkan ke *vessel* 2, sedangkan 35% *slurry* lainnya dialirkan ke *vessel* 8. *Vessel* ke dua akan terisi secara *overflow* hingga penuh. *Vessel* 3 akan terisi dengan 65% *slurry* dari *vessel* 2 dan setelah *vessel* 2 penuh, sedangkan 35% lainnya mengisi *vessel*

8, begitu selanjutnya. Pada suatu saat, *vessel* akan terisi dari 2 aliran, mana *slurry* telah matang, dan dialirkan ke distilasi kemudian dibersihkan dan disterilkan.

Tipe proses fermentasi ini merupakan tipe *continous circular flow* dan tidak memerlukan *vessel* khusus produksi *yeast*, maka keunggulan dari proses ini semata-mata adalah berkurangnya kebutuhan *vessel* khusus produksi *yeast*. Kekurangan tipe proses fermentasi ini adalah seringnya proses produksi *yeast* berpindah-pindah *vessel*, sehingga proses ini tidak stabil.

d. Continuous Flow process

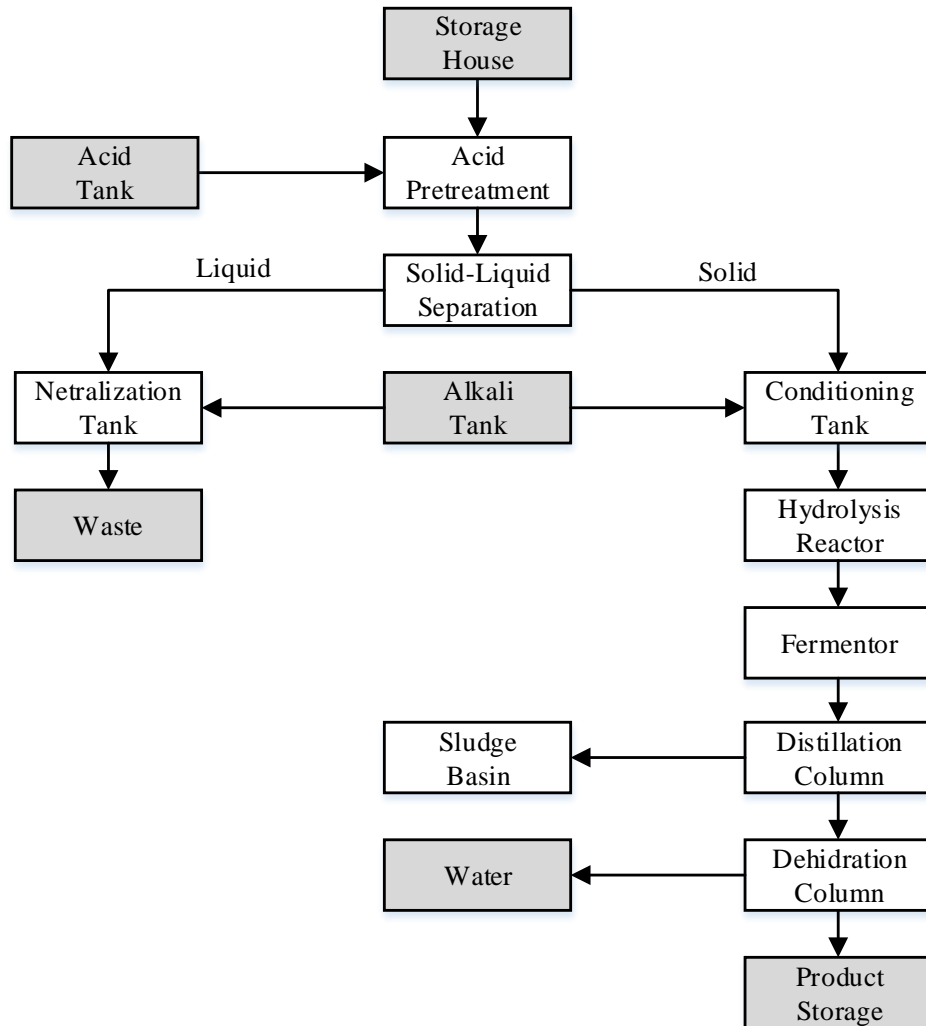
Tipe proses fermentasi ini termasuk alat produksi *yeast* dan alat prefermentasi dan 6 hingga 8 *vessel* fermentasi yang terhubung secara seri. Bubur *yeast* diproduksi di *vessel* prefermentasi hingga volume 50%. Bubur *yeast* kemudian dialirkan ke *vessel* fermentasi 1. Disaat yang sama, bubur segar dari hidrolisis dialirkan masuk ke *vessel* prefermentasi. *Vessel* fermentasi lainnya terisi dengan cara *overflow*. Setelah *vessel* 2 dan 3 terisi penuh, bubur *yeast* dialirkan ke *vessel* 1, 2 dan 3 secara rata. Bubur *yeast* kemudian dikeluarkan terus menerus dari *vessel* akhir. Untuk mengatasi kontaminasi di tiap *vessel*, *vessel* dikosongkan dengan mengalirkan bubur ke *vessel* selanjutnya, *vessel* disterilkan.

Keunggulan dari tipe proses fermentasi ini adalah laju alir bubur yang kontinyu, dan aliran hanya diganggu oleh pembersihan, serta kondisi fermentasi yang seragam pada tiap *vessel*. Kekurangan tipe fermentasi ini adalah *yeast* juga harus diumpankan secara kontinyu dan otomatisasi pengumpanan ini sulit dilakukan karena pembersihan harus selalu dilakukan ketika aliran harus kontinu.

(US Patent 3.591.454, 1968)

2.5. Uraian Proses Terpilih

Proses pilihan pada penjelasan di atas dirangkum dan diilustrasikan Gambar 2.6.



Gambar 2.8. Diagram alir proses pembuatan Etanol Ampas Tebu

Ampas tebu disimpan pada *Storage House* (ST-101). Ampas tebu bersifat ringan, sehingga mudah berterbangan apabila terkena hembusan angin. *Storage House* didisain agar tidak banyak ampas tebu yang berterbangan, karena alasan keselamatan dan kesehatan kerja. Ampas tebu diangkut oleh *Load Dump Houl Truck* (M-101) untuk dimasukkan ke dalam *Bin Feeder* yang terpasang langsung dengan *Vibrating Feeder* (M-102) sebagai pengatur kapasitas pengumpanan bahan baku. Ampas tebu yang turun secara gravitasi dibantu vibrasi dari *feeder* agar tidak mudah macet

mengisi *belt conveyor* (C-101). *Belt conveyor* berujung pada *Inhale Pneumatic* (S-101) untuk selanjutnya mentransport ampas tebu secara pneumatik. Pada *Inhale Pneumatic*, terjadi pemisahan antara pengotor berupa batu, kerikil dan kayu besar dan berat, karena tidak mampu terbawa oleh aliran sedot udara. Pengotor dipisahkan agar tidak merusak peralatan selanjutnya.

Ampas tebu perlu diproses *size reduction* untuk memperbaiki luas kontak dengan reagen di proses selanjutnya, seperti proses enzimatik di *hydrolysis*. Pengecilan ukuran menggunakan *Cutting Machine* (M-103). Ampas tebu pada transport pneumatik diturunkan melalui *cyclone* (S-102), dimana ampas tebu kasar dan besar turun ke bawah, sedangkan yang halus dan ringan terus terbawa aliran udara. Ampas tebu kasar kemudian dihaluskan oleh *cutting machine*. Ampas tebu yang telah halus kemudian disatukan kembali pada aliran transport pneumatik di *Mix Point* (MP-101). Ampas tebu halus kemudian diturunkan melalui *cyclone* (S-103), dimana ampas tebu turun ke bawah, sedangkan udara dilepas ke lingkungan.

Acid Reactor (R-201) menggunakan asam sulfat 1% dengan perbandingan solid liquid 1:2. Asam sulfat terlebih dulu diencerkan di *Acid Mixing Tank* (T-201). Pelarutan asam sulfat dengan air menghasilkan panas, namun panas yang dihasilkan tidak besar, dan panas juga dibutuhkan untuk menyesuaikan suhu di *Acid Reactor*. Penyesuaian suhu lanjutan adalah menggunakan *Heat Exchanger* (H-202) yang memanaskan aliran asam sulfat 1% hingga suhu 90 °C. *Acid Reactor* beroperasi pada suhu 110 °C, 1 Atm. *Acid Reactor* disertai pengaduk dan koil pemanas (H-201). *Acid Reactor* berfungsi untuk mengurangi kristalinitas lignoselulosa ampas tebu dan melarutkan lignin.

Aliran keluar *Acid Reactor* berupa slurry panas. Panas terlebih dahulu dihilangkan dengan *Heat Exchanger* (H-203) sebelum masuk *Rotary Vacuum Filter* (S-201). Pemisahan bagian padat dan cair bertujuan untuk memisahkan asam dan lignin dari bahan baku selulosa, dimana selulosa merupakan bagian padat.

Bagian cair hasil pemisahan kemudian dinetralkan di *Neutralization Tank* (S-202). Netralisasi menggunakan basa kalsium hidroksida 4%. Basa kalsium hidroksida serbuk dilarutkan terlebih dahulu di *Alkali Mixing Tank* (T-204). Asam sulfat dan kalsium hidroksida akan bereaksi membentuk garam *gypsum*. Aliran cairan ini menjadi limbah yang berpotensi sebagai produk samping, yaitu berupa *gypsum* dan lignin. *Gypsum* dapat diperoleh dari pengendapan, sedangkan lignin dari fraksi cair tersebut.

Bagian padatan hasil pemisahan *Rotary Vacuum Filter* kemudian diproses di *Conditioning Tank* (T-205). Di sini termpat pengaturan pH menggunakan basa kalsium hidroksida 4%, penambahan enzim selulase, dan pengenceran kembali dengan air hingga rasio padat:cair adalah 1:10. Kondisi operasi tanki ini adalah 47 °C, 1 Atm, pH 6-7 (US8232082 B2). Kondisi ini disesuaikan untuk proses selanjutnya, yaitu hydrolysis.

Hydrolysis Tank (R-301) memiliki waktu tinggal 8-10 jam. Dengan waktu tinggal yang lama tersebut, tanki terbagi menjadi 2 bagian dengan susunan seri. Masing-masing tanki hidrolisis disertai *Heat Exchanger* (H-301) yang berfungsi untuk menjadi proses berlangsung secara isothermal dimana reaksi yang terjadi di dalamnya adalah reaksi eksotermal. Aliran umpan mengandung selulosa dan

hemiselulosa. Reaksi hidrolisis menggunakan enzim selulase terjadi hanya untuk substansi spesifik, yaitu gugus selulosa, jadi komponen gula dari hemiselulosa tidak dapat diperoleh.

Proses hidrolisis merubah selulosa menjadi glukosa. Selulosa yang berupa padatan berubah menjadi glukosa yang berupa cairan. Fraksi lain yang terkandung didalam aliran keluar *Hydrolysis Tank* adalah hemiselulosa yang berupa padatan. Agar tidak memperbesar beban kerja alat proses selanjutnya, komponen padatan ini dipisahkan menggunakan *Rotary Vacuum Filter* (S-302). Fraksi cair dilanjutkan ke proses fermentasi, sedangkan fraksi padat dapat berpotensi dijadikan produk samping.

Proses fermentasi menggunakan jamur *Saccharomices cereviceae* (yeast). Yeast terlebih dahulu dikembangbiakkan agar penggunaan *yeast starter* berkurang. Aliran proses dibagi menjadi 11 bagian, dimana 1 bagian untuk proses pengembang biakan yeast, dan 10 bagian lainnya langsung menuju proses fermentasi. Aliran F24 untuk membuat bubur induk yeast disertai *flowmeter*, sehingga laju alir akan terbagi sesuai dengan 1:10. Aliran F25 mengalir ke *heat exchanger* N. *Heat exchanger* N berfungsi sebagai pendingin utama bubur yang mendinginkan bubur hingga suhu 22 °C ke *Fermenter* F-301.

Aliran F24 yang bersuhu 47 °C dialirkan menuju *Sterillizer* (H-302). Sterilisasi menggunakan steam dengan kontak langsung. Sterilisasi juga merusak enzim dan merubah kondisi lingkungan sehingga enzim menjadi rusak dan tidak lagi aktif. Keluaran sterilisasi harus didinginkan lagi untuk memenuhi kondisi operasi pengembangbiakan yeast. Pendinginan secara bertahap hingga diperoleh suhu 32 °C.

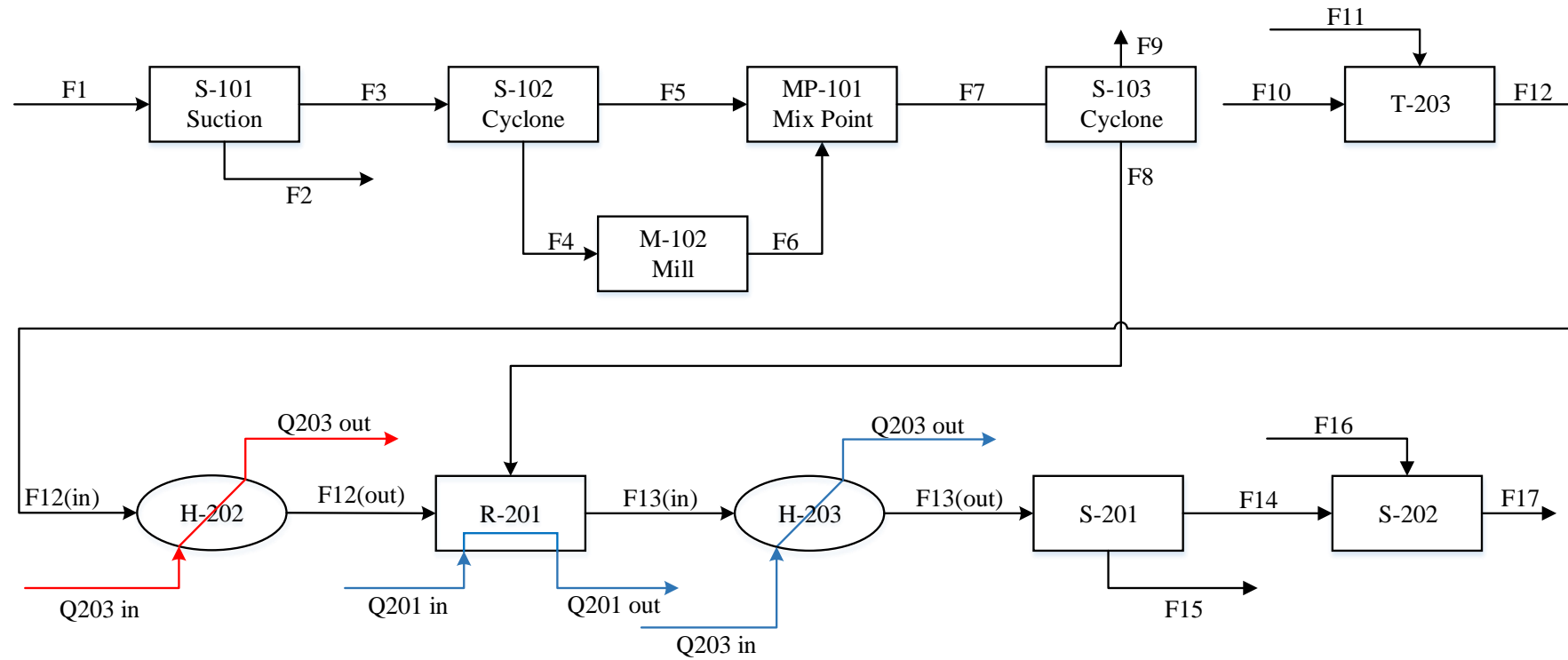
Setelah aliran dingin, kemudian pada *Propagation Tank* (T-301) disuplai dengan nutrisi penunjang pertumbuhan yeast (urea) dan pencegah pertumbuhan bakteri lain (Peniciline G). Pertumbuhan yeast terjadi pada kondisi aerob, sedangkan pada kondisi anaerob, yeast cenderung untuk membentuk etanol. Aerasi diumpangkan dengan sparger. Yeast induk yang berupa serbuk juga diumpangkan melalui udara. Pengembangbiakan yeast berhasil apabila jumlah yeast telah mencapai >380 juta sel/ml.

Aliran F26 bersuhu 47 °C setelah proses hidrolisis didinginkan dengan *Heat Exchanger* (H-301). Aliran yang telah kaya akan yeast dikeluarkan melalui bagian atas *Propagation Tank*, kemudian menuju *Fermentor* (F-301). Proses fermentasi berlangsung selama 30-32 jam. Fermentor dibagi menjadi 6 tangki untuk memenuhi waktu tinggal tersebut. Proses fermentasi menghasilkan etanol dan karbon dioksida. Karbon dioksida berfasa gas akan keluar melalui atap fermentor. Gas yang keluar akan mengandung etanol. Untuk mengurangi kehilangan produk, gas keluaran fermentor dialirkan ke *Scrubber* (S-401) dan air pencuci udara kemudian dialirkan ke distilasi (D-401).

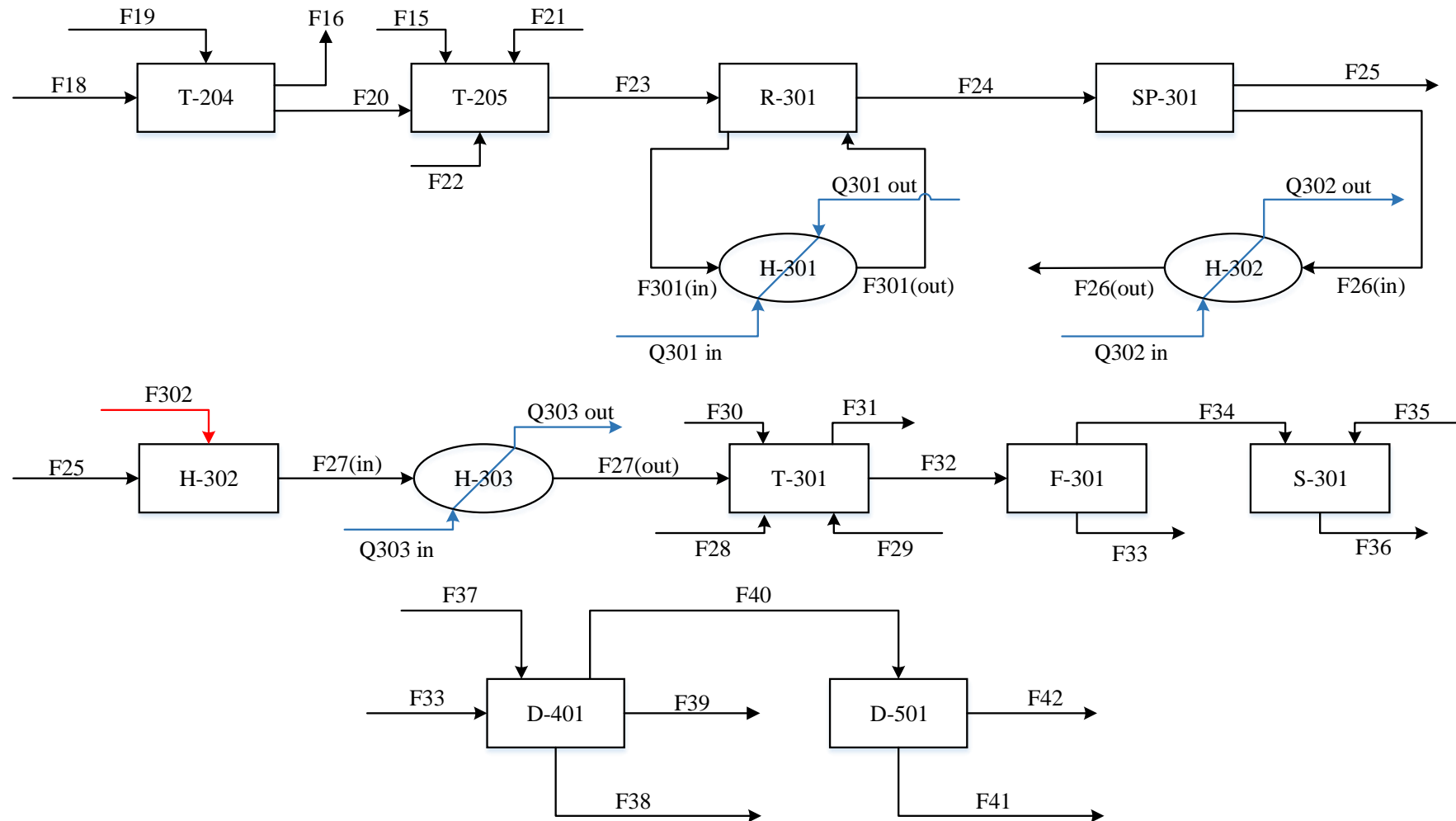
Etanol yang diperoleh pada fermentor sebesar 12%. Pemisahan selanjutnya adalah proses distilasi. Distilasi bertujuan untuk menghasilkan produk etanol 95% dengan memisahkan sebagian besar air dan bahan lain yang tidak memenuhi spesifikasi produk. Distilasi (D-401) bertujuan untuk memisahkan bahan lain, seperti padatan xylan dan biomassa yeast, dll. Distilasi (D-402) bertujuan untuk memisahkan etanol dan air. Pemisahan menggunakan distilasi terbatas oleh azeotrop di 95%.

Produk etanol 95% tersebut selanjutnya dihilangkan kandungannya menggunakan adsorber hingga etanol 99%. Adsorber yang digunakan adalah *molecular sieve* 3A. Adsorber tersebut digunakan berulang dengan waktu operasi hingga waktu regenerasi adalah 10 menit. Regenerasi adsorben secara *Backwash* menggunakan produk adsorpsi itu sendiri. Produk hasil adsorpsi sudah memenuhi spesifikasi produk, dan disimpan pada tangki produk (T-601).

Penjelasan singkat deskripsi proses dapat dilihat pada gambar 2.9 yang berupa blok diagram.



Gambar 2.9. Blok diagram proses *Pretreatment* hingga Tangki Netralisasi



Gambar 2.10. Blok Diagram Proses *Conditioning Tank* hingga Adsorpsi