

PEMURNIAN 1,3 PROPANDIOL (PDO) HASIL FERMENTASI LIMBAH GLISEROL

R. Sarwono, S.Tursiloadi dan Y. Sudyani*

*Pusat Penelitian Kimia – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Komplek PUSPIPTEK,
Serpong-Tangerang

ABSTRAK

Pengembangan biokonversi 1,3-propandiol (PDO) dari gliserol merupakan inovasi baru, yang sebelumnya propandiol banyak diproduksi dari gas alam dengan proses kimia yang memerlukan tekanan dan temperatur tinggi. Produksi biodiesel dari minyak nabati menyisakan gliserol sebagai limbah. Konversi limbah gliserol menjadi PDO merupakan usaha untuk mendapatkan produk yang lebih bermanfaat karena PDO sebagai monomer bisa dibuat bermacam-macam jenis polimer. Oleh karena itu proses yang efisien sangat diharapkan untuk memproses limbah gliserol tersebut dengan tingkat ekonomi yang baik. Pemurnian produk PDO dari kaldu fermentasi masih memerlukan kajian untuk mendapatkan proses yang efisien dan murah sehingga terwujud proses yang terintegrasi antara konversi gliserol menjadi PDO dengan proses pemurnian yang bisa memenuhi kriteria ekonomi industri skala besar, yang bisa meningkatkan daya tarik untuk mendirikan industri propandiol skala industri untuk memproses limbah gliserol dari industri biodiesel. Pemilihan teknologi pemurnian yang tidak banyak memerlukan energi merupakan kriteria yang baik. Namun semua tahapan akhir pemurnian PDO selalu memakai proses distilasi untuk mendapatkan PDO dengan grade komersial. Ekstraksi reaktif menggunakan pelarut dan reaktan organik dan chromatography penukar ion ditengarai merupakan proses isolasi yang baik karena telah diperoleh produk dengan konsentrasi yang cukup tinggi, selanjutnya proses distilasi akan memerlukan energi yang lebih kecil.

Kata kunci: biokonversi, gliserol, 1,3 propandiol, pemurnian

PENDAHULUAN

Dengan makin meningkatnya harga minyak dunia, mendorong usaha eksplorasi energi alternatif kian marak. Salah satunya adalah produksi bio-diesel dari minyak nabati. Konversi minyak nabati menjadi bio-diesel menyisakan limbah gliserol dengan jumlah yang cukup banyak, dari 7,35 lbs minyak nabati menghasilkan 1 gallon biodiesel dan 1 pound limbah gliserol (70 – 80%)[1]. Oleh

karena itu pemanfaatan limbah gliserol menjadi bahan yang lebih berguna merupakan usaha yang perlu didukung.

Produksi 1,3 propandiol (PDO) dari gliserol dengan proses biologi sudah dimulai seratus tahun yang lalu, namun proses produksi PDO secara besar didominasi oleh proses kimia, karena proses bioteknologi mempunyai konversi yang rendah sehingga kurang efisien. Sekarang penelitian produksi PDO dengan proses bioteknologi dengan strain alam menunjukkan kemajuan yang pesat dalam hal konsentrasi produk PDO, seperti *Klebsiella pneumoniae* dan *Clostridium butyricum* [2]. Mengingat proses bioteknologi bisa dilakukan pada tekanan dan temperatur ruangan dan sudah mempunyai konversi yang cukup tinggi dengan demikian proses biologi bisa bersaing dengan proses kimia. Konsentrasi produk dalam kaldu bisa mencapai 52 g/l pada proses fed-batch dengan mikroba [2]. Fermentasi sistem fed-batch dengan menggunakan mikroba *clostridium butylicum* menghasilkan 84 g/l [3].

Selain masalah konversi gliserol ke PDO, proses pemurnian juga dituntut bisa efisien dan ekonomis. Proses pemurnian PDO dari kaldu fermentasi masih memerlukan kajian untuk mendapatkan proses yang efisien, ekonomis serta lebih cepat.

Hasil utama fermentasi gliserol adalah PDO sedang hasil samping sangat beragam tergantung dari jenis strain, komposisi media dan kondisi operasi, seperti sisa gliserol, asam succinate, asam asetat, etanol dan biomas serta sisa-sisa asam [2,3]. Untuk mendapatkan PDO murni harus memisahkan atau menghilangkan dulu bahan pengotor tersebut dengan beberapa langkah pemurnian. Biomas dipisahkan dengan sentrifugasi atau sedimentasi. Kemudian produk diisolasi dengan ekstraksi dan kemudian dilanjutkan dengan distilasi untuk mendapatkan PDO murni.

PEMURNIAN 1,3 PROPANDIOL

Untuk mendapatkan PDO dengan kemurnian yang memenuhi standar komersial sekitar 99,7% [1]. Ada langkah-langkah baku yang harus dilakukan, seperti:

1. Menghilangkan partikel sel dan zat yang tidak terlarut dari kaldu. Kegiatan ini dilakukan dengan cara pengendapan, sentrifugasi atau filtrasi.
2. solasi awal. Kegiatan ini dilakukan dengan jalan ekstraksi dengan pelarut yang cocok, penyerapan, presipitasi dan ultrafiltrasi. Proses ini dengan maksud

untuk meningkatkan konsentrasi zat target yang akan diambil sebagai produk utama.

3. Pemumian. Zat target dimurnikan lebih lanjut dengan berbagai cara seperti adsorpsi, pemisahan secara chromatography dan persipitasi.
4. Isolasi akhir. Untuk memenuhi kualitas komersial maka produk harus memenuhi standar pasaran [4]. Proses disini termasuk proses pengeringan, kristalisasi dan pemolesan produk akhir.

Dengan adanya perbedaan komposisi hasil fermentasi tersebut akan berdampak terjadinya perbedaan route dan langkah-langkah pemumian untuk mendapatkan PDO dengan kemurnian tertentu sesuai grade komersial.

Langkah-langkah pemumian PDO hasil fermentasi menurut [2] sebagai berikut: 1) Menghilangkan sel mikroba dipisahkan dengan cetrifugasi atau dengan pengendapan. 2) Menghilangkan ion-ion dan asam-asam dilakukan dengan alat penukar anion/kation. Larutan menyisakan PDO dan fraksi-fraksi berat seperti sisa gliserol dan fraksi ringan seperti ethanol dan air. 3) Untuk mendapatkan PDO dengan kemurnian tinggi perlu proses fraksinasi. Fraksi ringan seperti ethanol, air dipisahkan dengan evaporasi vacuum pada 350 mmHg. Distilasi vacuum pada 200 mm Hg untuk menghilangkan fraksi berat lainnya. Distilasi vacuum pada 100 mmHg untuk mendapatkan PDO dengan kemurnian tinggi.

Distilasi merupakan peralatan yang umum dipakai untuk memurnikan dua cairan yang saling larut secara homogen dengan bantuan energi untuk menguapkan komponen bahan yang akan dimurnikan. Namun biasanya proses distilasi memerlukan input energi yang besar. Proses diatas boleh dikatakan banyak menggunakan proses distilasi dari proses isolasi maupun pemumiannya. Proses ini akan menggunakan energi yang besar yang akan memberatkan biaya operasi.

Langkah-langkah pemumian PDO menurut [5] sebagai berikut. Sel dan protein digumpalkan menggunakan chitosan dan polyacrylamid. Terjadilah pengendapan mengakibatkan konsentrasi protein menurun drastis dan supernatant yang diperoleh sebanyak 99% dari kaldu semula. Ekstraksi supernatant menggunakan butyraldehyde dalam 4 tingkat countercurrent ekstraktor menghasilkan lebih dari 99% PDO acetal dan 2,3 butamediol acetal, dan juga dihasilkan 35% gliserol. Asetal yang diperoleh dihidrolisa pada reactive distillation column menggunakan asam kuat resin penukar kation sebagai katalis.

Produk kolom bawah adalah PDO (407 g/l), 2,3 butandiol (252 g/l), gliserol (277 g/l), dan gliserol asetal (146 g/l). Konsentrasi PDO hasil ekstraksi ini sekitar 37% berat.

Hasil produk kolom bawah tersebut dengan kemurnian PDO sekitar 37% berat, untuk mendapatkan produk utama PDO dengan kemurnian yang tinggi distilasi vacum bisa digunakan untuk memurnikan campuran tersebut untuk mendapatkan PDO dengan kemurnian komersial.

Beberapa pelarut organik telah dicoba untuk mengekstraksi 1,3 PDO dari larutan kaldu fermentasi, namun distribusi pemisahannya tidak begitu tinggi [6], sehingga ekstraksi dengan pelarut organik langsung kurang efisien. Untuk meningkatkan koefisien distribusi, 1,3 PDO direaksikan dengan aldehyde menjadi 1,3-dioxane [9]. Koefisien distribusi antara larutan kaldu fermentasi dan beberapa pelarut organik seperti 2-ethyl-1,3-dioxane, 2-propyl-1,3-dioxane dan 2-isopropyl-1,3-dioxane adalah 3,96 – 5,4, 27,03 – 28,08 dan 38,51 – 57,91 pada suhu 15 – 50 °C [10]. Reaksi acetilasi berlangsung dengan baik pada suhu kamar. Pada kondisi kesetimbangan tersebut orde reaksi mendekati orde satu [7].

Ada proses yang lain yang bisa digunakan untuk pemurnian PDO hasil fermentasi yaitu dengan "ion exchange chromatography". [8] mematenkan cara mendapatkan PDO dari kaldu fermentasi. Polystyrene sulfonate merupakan resin penukar kation yang kuat. Proses meliputi, a). Kaldu fermentasi dikontakkan dengan resin penukar kation sehingga PDO menempel pada resin tersebut. b) Setelah proses (a) selesai, pelarut dialirkan untuk melepaskan PDO dari resin. c). PDO diperoleh dengan kemurnian 85%. Ini merupakan proses isolasi PDO yang baik. Untuk memperoleh PDO dengan kemurnian komersial proses pemurnian perlu diteruskan untuk menghilangkan pelarutnya dengan proses distilasi.

ARAH PENELITIAN

Pada industri kimia, konsumsi energi merupakan pertimbangan utama dalam perhitungan ekonomi, karena harga minyak bumi cenderung terus naik yang bisa mengakibatkan membengkaknya biaya operasi. Pemurnian 1,3 propandiol dari kaldu fermentasi masih merupakan pekerjaan optimisasi untuk memilih langkah-langkah pemurnian yang menguntungkan, terutama masalah pemakaian energi untuk proses pemurniannya. Pemurnian 1,3 propandiol mempunyai beberapa route yang bisa dipilih untuk menghasilkan 1,3 propandiol

dengan grade komersial. Semua route pemurnian yang diutarakan diatas pada langkah akhir selalu memakai proses distilasi. Hal ini perlu dilakukan pemakaian proses yang lain yang tidak menggunakan energi yang besar untuk mengurangi biaya operasi. Pada proses pemurnian dengan ekstraksi reaktif menggunakan pelarut dan reaktan organik sudah didapat konsentrasi PDO yang cukup tinggi, sehingga proses distilasi tidak begitu berat. Demikian juga pemurnian dengan cara chromatography juga bisa menghemat energi, karena konsentrasi yang didapat juga cukup tinggi sekitar 85 % [8].

Mengingat proses pemurnian akhir dengan proses distilasi, maka proses isolasi yang menghasilkan konsentrasi PDO yang tinggi akan memperingan proses distilasi tersebut. Konsentrasi. Dibandingkan dengan proses ekstraksi reaktif proses chromatography penukar ion diperoleh kadar PDO dengan konsentrasi yang cukup tinggi, hal ini akan meringankan proses distilasi.

References

1. Frear, C. (2006). Biorefinery-Value added Biofuel co-products. Dept. of Biological System Eng.
2. Cameron, D.C., and Koutsky, J.A. (1994). Conversion of Glycerol from Soy Diesel Production to 1,3 Propanediol. *Final Report*, National Biodiesel development Board. Dept. Chemeng, UW-Madison, Madison.
3. Koschick, I. Bock, R. Wittlich, P. And Vorlop, K-D (2001). Bioconversion of Glycerol to 1,3 propanediol by newly isolated bacteria strains. *FAL-Biotechnica* (2001).
4. Bailey, J.E., and Ollis, D.F. *Biochemical Engineering Fundamental*. 2nd edition, McGraw-Hill Book Comp. NY, 1987.
5. Hao, J., Xu, F., Liu, H. and Liu, D. (2005). Downstream processing of 1,3-propanediol fermentation Broth. *J. Chem. Tech. & Biotech.* Vol. 81, Issue 1, 102 – 108.
6. Malinowski, J. (1999). Evaluation of Liquid Extraction Potentials for downstream Separation of 1,3-propanediol. *Biotechnology techniques*, 13, pp. 127 – 130.
7. Fang, Y-J. and Zhou, P. (2006). Study on Reactive Extraction Kinetics of 1,3 propanediol in dilute aqueous solutions. *Separation Science and Tech.* vol. 41, No. 2 / Feb. 2006, pp. 329 – 340.
8. Hilaly, A.K. and Binder, T.P. (2002). Method of recovering 1,3-propanediol from fermentation broth. *US Patent*. No. 6, 479, 716, Nov. 12, 2002.
9. Malinowski, J.J. (2000). Reactive Extraction for Down stream Separatio of 1,3-propanediol. *Biotechnol. Prog.*, 16(1), 76 – 79, Jan. 13.
10. Hao, J., Liu, H. and Liu, D. (2005). Novel route of Reactive Extraction to recover 1,3-propanediol from a Dilute Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Re.*, 44(12), 4380 – 4385, May 13, 2005.