BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sejarah Perkembangan Industri N-Propanol

Sejumlah negara-negara besar seperti Amerika Serikat, Texas Eastman, Union Carbide, dan Hoechst Celanese memproduksi 1-propanol dengan menggunakan teknologi oxo. Teknologi oxo yang secara konvensional awalnya menggunakan katalis HCO(CO)4, beralih ke katalis Rh yang dimodifikasi fosfin pada tahun 1989. Kemudian pada tahun 1973, teknologi hidroformilasi atau oxo telah menjadi proses principal pembuatan n-propanol di Amerika Serikat dan Eropa secara komersial (*Othmer, 1965*).

Proses reppe adalah proses yang dikembangkan oleh W.Reppe di Jerman sebelum terjadi perang dunia ke II, dimana awalnya proses ini dilakukan dengan mereaksikan asetil dan karbon monoksida yang kemudian menghasilkan acrylic acid. Reppe kemudian mengembangkan teknologi proses ini untuk memproduksi propanol dengan cara mereaksikan senyawa olefin dengan air, dan proses reppe untuk memproduksi propanol ini mulai diperkenalkan pada tahun 1945 (*Comyn's, 2014*).

2.2.Kegunaan N-Propanol

Dalam beberapa Industri kegunaan n-propanol, antara lain sebagai berikut:

- Sebagai senyawa pelarut
- Sebagai zat perantara dalam reaksi kimia
-Sebagai spesialisasi pelarut dalam tinta cetak flexografik terutama untuk pencetakan pada film poliolefin dan poliamida.
- Sebagai bahan baku untuk memproduksi n-propylamin.
- Sebagai penambah rasa dan aroma dalam makanan
- Sebagai pelarut atau *cosolvent* dalam formulasi pestisida

(*Othmer, 1965*)

2.3. Info Umum Propanol

2.3.1. Produksi Propanol

n-propanol dan isopropanol adalah hasil industri yang dapat diproduksi oleh mikroba dari sumber daya terbarukan. Pengembangan proses fermentasi hemat biaya dapat memungkinkan menggunakan alkohol ini sebagai komponen biofuel, atau sebagai pelopor untuk sintesis kimia propilena. Tinjauan ini melaporkan dan membahas kemajuan baru-baru ini yang telah dibuat dalam produksi biokimia propanol. Beberapa jalur penghasil propanol sintetis dikembangkan yang bervariasi sehubungan dengan stoichiometry dan metabolik. Jalur ini dilakukan dengan organisme inang yang berbeda dan memungkinkan produksi propanol dari berbagai bahan baku terbarukan. Selanjutnya, ditunjukkan bahwa optimalisasi kondisi fermentasi sangat meningkatkan kinerja proses, khususnya ketika pencegahan terbentuknya produk terus menerus yg menyebabkan akumulasi propanol beracun meningkat. Meskipun teknik metabolisme canggih dan berstrategi, fermentasi ini telah memfasilitasi kemajuan yang signifikan dalam produksi biokimia propanol, hasil propanol yang saat ini dicapai dan diproduksi tampaknya tidak cukup untuk bersaing dengan sintesis propanol kimia. Pengembangan jalur biosintetik dengan hasil propanol yang ditingkatkan, pemurnian atau identifikasi mikroorganisme dengan toleransi propanol yang lebih tinggi, dan rekayasa strain produsen propanol yang secara efisien memanfaatkan bahan baku berbiaya rendah adalah tantangan utama dalam perjalanan ke proses produksi propanol dengan mikroba yang relevan secara industri.

2.3.2. Sifat Fisika dan Kimia Produk

Produk utama dari pabrik ini adalah Normal Propanol, berikut adalah sifat fisik dan sifat kimia dari hasil utama pabrik ini :

A. Propanol

Sifat-sifat Fisika *(perry's, hal2-13 1963)*

Rumus molekul	:	CH_3CH_2CHO
Berat molekul	:	58,08
Bentuk	:	Cairan
Warna	:	Tidak berwarna
Titik didih	:	49,5°C
Spesifikasi gravity	:	$0,807^{20/4}$

Sifat-sifat Kimia

Dapat menghasilkan produk baru berupa n-propanol, bila direaksikan dengan senyawa hydrogen

B. Normal Propanol

Sifat-sifat Fisika *(perry's, hal 2-44)* Rumus

molekul : $CH_3CH_2CH_2OH$

Berat molekul : 60,10

Bentuk : Cairan

Warna : Tidak berwarna

Titik didih : 97,8°C

Spesifikasi gravity : $0{,}804^{20/4}$

Sifat-sifat Kimia

1. Secara biologis, n-propanol mudah terdergradasi oleh lumpur aktif dan merupakan alcohol yang paling mudah didegradasi
2. Larut dalam air
3. Dapat menghasilkan produk baru berupa n-prpylamine, bila direaksikan dengan senyawa ammonia

$CH_3CH_2CH_2OH + NH_3 \xrightarrow{\text{katalis}} C_2H_5CH_2NH_2 + H_2O$

2.4. Produksi Biopropanol

Biopropanol dapat diproduksi dari bakteri Ecoli. melalui fermentasi karbohidrat. Telah ada peningkatan permintaan untuk produksi isopropanol tanpa menggunakan produk minyak bumi. Karena kemajuan baru-baru ini dalam rekayasa metabolik, produksi bioisopropanol telah menjadi mungkin. Para peneliti di Kyushu University telah mengembangkan proses fermentasi yang mengubah gula yang ada dalam biomassa menjadi isopropanol. Memanfaatkan strain TA76 Escherichia dalam kondisi terkontrol, glukosa diubah menjadi isopropanol. Dalam proses ini, gula dikonversi menjadi propanol yang kemudian harus dimurnikan menggunakan metode pemurnian pengupasan gas. Hal ini disebabkan oleh dampak isopropanol yang memiliki bakteri. Setelah alkohol terakumulasi dalam media fermentasi, produksi alcohol akan menurun drastis. pembersihan produk memungkinkan untuk kelanjutan dari proses konversi. Pengembangan lebih lanjut dari proses ini dapat mengurangi ketergantungan minyak bumi untuk produksi isopropanol.

Biopropanol adalah biofuel yang jarang diproduksi. Propanol adalah alkohol dengan tiga rantai karbon (C3H7OH). Propanol kurang beracun dan kurang volatil daripada metanol, sehingga memiliki beberapa sifat menarik sebagai bahan bakar, meskipun jarang

menganggapnya sebagai bahan bakar karena sebagian besar propanol diproduksi untuk digunakan sebagai pelarut kimia. Ada dua jenis utama propanol, n-propanol dan isopropanol. Biopropanol adalah n-propanol yang dihasilkan dari biomassa. University of British Columbia telah mengembangkan teknologi untuk memproduksi biopropanol (serta biobutanol dan bioetanol) dari syn-gas menggunakan katalis baru. Syntec Biofuels mengkomersialkan teknologi ini. 9 Metode lain untuk memproduksi biopropanol adalah dari fermentasi mikroba biomassa (selulosa), tetapi itu sangat tidak efisien, karena sangat sedikit propanol yang dihasilkan secara tradisional dan propanol beracun bagi sel dalam konsentrasi yang signifikan, sehingga tidak praktis pada tahap bioteknologi ini.berikut beberapa cara produksi biopropanol:

2.4.1. Propanol Alami Yang Diproduksi Dengan Bantuan Mikroorganisme

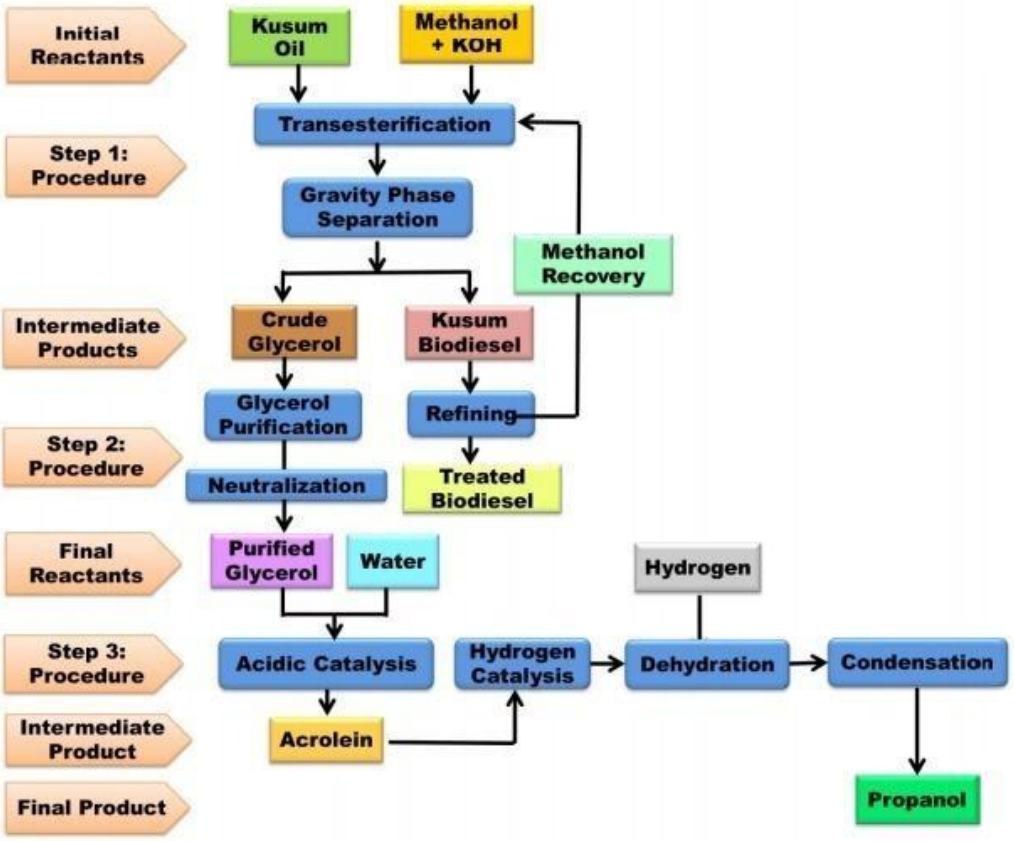
2.4.1.1. Biosintesis isopropanol dalam fermentasi campuran Isopropanol-Butanol-Etanol (IBE)

Fermentasi campuran Aseton-butanol-etanol (ABE), proses terjadi secara anaerobik dimana spesies Clostridia memproduksi pelarut yang paling penting pada awal abad ke-20. Selama Perang Dunia Pertama, fermentasi ABE adalah sumber utama aseton yang diperlukan dalam produksi amunisi. Pada periode antara dua perang dunia butanol menjadi pelarut yang sangat bahyak digunakan dalam industri mobil, dan pasokannya dijamin oleh pabrik fermentasi ABE (Jones dan Woods, 1986). Dengan munculnya industri petrokimia. Karena kekurangan pasokan minyak, dan karena butanol dianggap sebagai salah satu yang paling menjanjikan untuk menjadi pengganti bahan bakar fosil, maka proses fermentasi ini diminati kembali untuk diproduksi. Sebagian besar spesies Clostridia yang tumbuh dalam keadaan anaerobik secara alami menghasilkan campuran aseton, butanol, dan etanol (ABE) pada rasio masing-masing diperkirakan 3:6:1 (Chen dan Hiu, 1986; George et al., 1983). Produksi pelarut dianggap sebagai mekanisme pertahanan terhadap pengasaman sedang yang disebabkan oleh sekresi asam asetat dan butirat, yang merupakan alternatif fermentasi produk akhir (Hüsemann dan Papoutsakis, 1988). Pada penurunan pH, asam organik ini berasimilasi kembali dan diubah menjadi alkohol. Setelah penyesuaian pH sedikit asam dari media budidaya, produksi asam organik dapat hampir sepenuhnya dicegah dan pelarut menjadi produk utama fermentasi. Jalur aseton-butanol Clostridia Dua molekul asetil-CoA dipadatkan ke satu molekul acetoacetyl-CoA oleh asetil-CoA: asetil-CoA C-asetiltransferase (juga bernama acetoacetyl-CoA thiolase, atau acetoacetyl-CoA synthase). Pada langkah berikutnya,

acetoacetylCoA: acetate CoA-transferase (juga bernama koenzim Transferase A, atau asetoacetyl-CoA transferase) mengkatalisis transfer CoASH untuk asetat, menghasilkan satu molekul asetat dan regenerasi satu molekul asetil-CoA. Asetat baik dekarboksilasi oleh asetoacetate decarboxylase menghasilkan aseton, atau dikurangi dan dehidrasi melalui 5 urutan reaksi untuk menghasilkan butanol. Untuk beberapa spesies Clostridia, produksi aseton berkurang dan akumulasi bersamaan isopropanol diamati (George et al., 1983). Pembentukan isopropanol dalam strain ini terbukti menjadi konsekuensi dari peningkatan kekhususan dehydrogenase alkohol primer/ sekunder yang bergantung pada NADPH untuk aseton (Hiu et al., 1987). Namun, produksi isopropanol dalam strain Clostridia alami tetap kecil dibandingkan dengan produksi butanol, dan tidak melebihi 25% mol dari total fraksi alkohol (George et al., 1983). Jalur metabolisme yang menghasilkan isopropanol melalui karakteristik aseton menengah adalah pada bagian berikut disebut jalur isopropanol berdasarkan aseton. Ini telah dioptimalkan dalam strain Clostridia untuk produksi simultan isopropanol, butanol, dan etanol; dan heterologously dinyatakan dalam bakteri yang berbeda dan ragi untuk memfasilitasi produksi eksklusif isopropanol.

2.4.1.2. Sintesis biopropanol dari gliserol

Pada sintesis biopropanol dari gliserol dilakukan beberapa tahap reaksi, yaitu dehidrasi gliserol dengan asam format menggunakan metode distilasi pada suhu 195-260 ◦C untuk menghasilkan alkohol, kemudian dilakukan aktivasi katalis raney- nikel menggunakan NaOH 6,5 M dilanjutkan dengan isomerasi alkohol dengan perbandingan massa 5:1 pada suhu 70◦C selama 2 jam untuk menghasikan propanal. Porpanal akan direduksi denganreduktor NaBH4 dalam pelarut etanol pada suhu kamar selama 4 jam untuk menghasilkan propanol. Dari seluruh reaksi tersebut pada reaksi gliserol dan asam format dihasilkan 50% alkohol, pada reaksi katalis didapatkan propanal 71%, dan pada reaksi reduksi didapatkan 73% propanol.



Gambar2.1 blog diagram produksi bio-propanol dari crude glycerol

Gambar 2.2 Gravity separation and Purification of glycerol obtained after transesterification 254x190mm (150 x 150 DPI)

Gambar2.3 Physical appearance of the test fuel blends 188x148mm (200 x 200 DPI)

Metode Eksperimental Persiapan Bio-source Propanol dan campuran bahan bakar uji Propanol bersumber dari hayati dalam penelitian ini berasal dari gliserol mentah yang diperoleh dari minyak Kusum (Schleichera oleosa) transesterifikasi, yang mengandung sekitar 10-15 (% berat) limbah ini. residu [40]. Proses perumusan tahap demi tahap dari bio-propanol ditunjukkan pada Gambar 2.1. Pada proses dihasilkan 10 liter biodiesel. Dari mana, sekitar 2 liter gliserol mentah dipisahkan dan digunakan sebagai bahan baku untuk produksi bio-propanol. Gliserol mentah kemudian disaring dan diubah menjadi propanol bernilai tambah dengan proses hidrogenasi selama 2 jam dalam reaktor aliran unggun tetap vertikal dan pada kisaran suhu 150 ° C hingga 250 ° C. Gliserol mentah yang diperoleh setelah proses pemisahan gravitasi dimurnikan dan dinetralkan untuk mendapatkan gliserol murni pekat (seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2. Kemudian, gliserol pekat yang mengandung 20% (b / b) air mengalami katalisis asam, sehingga menghasilkan 85% akrolein. Akrolein adalah aldehida tak jenuh yang bertindak sebagai molekul aktif untuk hasil yang lebih baik. Akrolein yang diperoleh kemudian dihidrogenasi dengan adanya tembaga yang mendukung 2% rutenium. Hidrogen kemudian dibersihkan dalam ruang reaksi pada tekanan 5 bar dan suhu 220 ° C. Reaksi ini melibatkan dehidrasi akrolein dan kemudian kondensasi produk yang diperoleh, menghasilkan hasil sekitar 69% bio-propanol.

Proporsi volume (40-80% vol.) Solar, (10-40% vol.) Bensin dan (10-30% vol.) Bio-propanol digunakan untuk pembentukan campuran.

2.4.1.3. Teknik Clostridium acetobutylicum untuk peningkatan produksi isopropanol

Produksi alkohol menggunakan spesies Clostridia terutama dimotivasi oleh potensi penerapan butanol sebagai penurunan bio-bahan bakar (Lee et al., 2008). Aseton adalah produk samping yang tidak diinginkan dari fermentasi ABE karena tidak dapat digunakan sebagai biofuel dan karena sangat korosif untuk mesin mobil. Oleh karena itu, alkohol primer/ sekunder dehidrogenasi dari Clostridia, dengan demikian menggeser proses pembentukan produk fermentasi terhadap alkohol yang lebih cocok untuk diaplikasikan sebagai biofuel. Hal ini menunjukkan bahwa pengurangan butyrate kinase menggeser spektrum alkohol yang dihasilkan dari isopropanol terhadap butanol.Dari produk yang diamati, alkohol menjadi beracun bagi sel (Dusséaux et al., 2013; ^ Lee et al., 2012). Gas-pengupasan mempertahankan konsentrasi alkohol dalam wadah budidaya di bawah konsentrasi penghambatan dan difasilitasi akumulasi 35 g / L total alkohol (dihitung dari kandungan alkohol cumulated dalam wadah kondensat dan fermentasi, ~ 6 g / L isopropanol) (Lee et al., 2012). Produktivitas alkohol dengan dan tanpa pengupasan gas adalah ~ 0,6 g / (L h). Karena spesies Clostridia memiliki toleransi yang relatif tinggi terhadap butanol, penelitian tentang produksi alkohol dengan mikroorganisme ini terutama diarahkan untuk meningkatkan butanol untuk aplikasi bio-fuel. Ini mungkin salah satu alasan mengapa tidak ada studi yang tersedia di mana strain Clostridium direkayasa untuk lebih memilih menghasilkan isopropanol. Alasan lain adalah kurangnya pengetahuan fisiologis yang masih cukup dan agak sedikit alat genetik yang tersedia untuk Clostridia yang membuat rekayasa rasional mikroorganisme ini rumit. Ekspresi heterologous jalur isopropanol Clostridial dalam organisme inang yang dapat diterima secara genetik tampaknya menjadi alternatif yang jauh lebih menjanjikan.

2.4.1.4. Ragi untuk produksi isopropanol

Ragi dianggap memiliki toleransi stres yang lebih tinggi daripada strain E dan dapat dibudidayakan pada pH yang lebih rendah. Dengan demikian, pengembangan

strain ragi untuk produksi isopropanol dapat memfasilitasi produksi alkohol ini di bawah kondisi fermentasi yang sering dihadapi organisme ketika hidrolisis tanaman digunakan sebagai bahan baku. Selain itu, penerapan ragi dapat memungkinkan produksi propanol di bawah kondisi proses non-steril di mana sel-sel ragi dapat dipulihkan pada akhir fermentasi yang akan digunakan kembali dalam batch baru setelah pemusnahan bakteri dengan bantuan asam ringan (Brethauer dan Wyman, 2010). Dalam sebuah studi baru-baru ini, ragi Candida digunakan untuk produksi isopropanol (Tamakawa et al., 2013). Ketika codon-dioptimalkan clostridial gen encoding untuk acetoacetyl-CoA: asetat CoA-transferase (cftAB), acetoacetate decarboxylase (adc) dan aseton-menerima alkohol dehidrogenase (adhB593) dinyatakan dalam strain dimodifikasi, jumlah tinggi etanol sementara terakumulasi dan hanya 1,2 g / L isopropanol diproduksi setelah konsumsi kembali etanol. Pembentukan produk lebih lanjut ditingkatkan dengan meningkatkan produksi asetil-CoA sitotosolic melalui overexpression endogen acetyl-CoA synthetase, dikodekan oleh ACS2, dan dengan overexpressing endogen asetil-CoA transferase, dikodekan oleh ERG10, bukan enzim Clostridial. Ketika strain ini dibudidayakan dalam bioreaktor terkontrol berjalan dalam mode fed-batch, 27,2 g / l isopropanol diproduksi dalam ~ 200 h dari 200 g / l glukosa

2.5. Bioetanol

Bioetanol dikenal sebagai bahan bakar nabati yang paling banyak digunakan di sektor transportasi dan memiliki sejarah panjang sebagai bahan bakar alternatif. Pada tahun 1984, Jerman dan Prancis mulai menggunakan bioetanol sebagai bahan bakar pada mesin pembakaran internal (ICEs). Pemanfaatan bioetanol oleh Brazil dirintis sejak tahun 1925. Di Eropa dan Amerika Serikat, bioetanol banyak digunakan hingga awal tahun 1900-an. Setelah Perang Dunia II, penggunaan bioetanol diabaikan karena biaya produksinya yang mahal dibandingkan dengan bahan bakar minyak sampai terjadi krisis minyak pada tahun 1970-an. Ketertarikan untuk menggunakan bioetanol semakin meningkat sejak tahun 1980-an dan telah dianggap sebagai bahan bakar alternatif di banyak negara. Produksi etanol global meningkat dari 13,12 miliar galon pada tahun 2007 menjadi 25,68 miliar galon pada tahun 2015 dengan sedikit penurunan pada tahun 2012 dan 2013. Amerika Serikat merupakan produsen etanol terbesar dengan produksi hampir 15 miliar galon pada tahun 2015. Produksi etanol oleh Amerika Serikat dan Brazil menyumbang 85% produksi etanol dunia.

Bioetanol juga dikenal sebagai etil alkohol atau secara kimiawi C2H5OH. Ini dapat digunakan secara langsung sebagai etanol murni atau dicampur dengan bensin untuk menghasilkan "gasohol". Ini dapat digunakan sebagai peningkat bensin atau penambah oktan dan dalam campuran bioetanol-diesel untuk mengurangi emisi gas buang. Bioetanol menawarkan beberapa keunggulan dibandingkan bensin seperti angka oktan yang lebih tinggi, batas kemampuan terbakar yang lebih luas, kecepatan api yang lebih tinggi dan peningkatan panas penguapan. Berbeda dengan bahan bakar minyak bumi, bioetanol kurang beracun, mudah terurai secara hayati dan menghasilkan lebih sedikit polutan yang terbawa udara. Berbagai bahan pakan dari generasi pertama, kedua dan ketiga telah digunakan digenerasi kedua dan ketiga telah digunakan dalam produksi bioetanol. Bioetanol generasi pertama melibatkan stok pakan yang kaya sukrosa (tebu, bit gula, sorgum manis dan buah-buahan) dan pati (jagung, gandum, beras, kentang, ubi kayu, ubi jalar dan barley). Bioetanol generasi kedua berasal dari biomassa lignoselulosa seperti kayu, jerami dan rumput. Bioetanol generasi ketiga telah diturunkan dari biomassa alga termasuk mikroalga dan makroalga. Mikroorganisme seperti ragi memainkan peran penting dalam produksi bioetanol dengan memfermentasi berbagai macam gula menjadi etanol. Mereka digunakan di pabrik industri karena sifat berharga dalam hasil etanol (> 90,0% hasil teoritis), toleransi etanol (> 40,0 g / L), produktivitas etanol (> 1,0 g / L / jam), pertumbuhan di media sederhana, murah dan kaldu fermentasi murni dengan ketahanan terhadap inhibitor dan memperlambat kontaminan dari kondisi pertumbuhan. Sebagai komponen utama dalam fermentasi, ragi memengaruhi jumlah rendemen etanol. Dalam ulasan ini, peran khamir dalam fermentasi bioetanol dan teknik imobilisasinya akan dibahas dalam rangka meningkatkan produksi etanol untuk kepentingan umat manusia.

2.5.1. Proses dalam Produksi Bioetanol

Proses produksi etanol tergantung pada jenis bahan baku yang digunakan. Secara umum, ada tiga langkah utama dalam produksi etanol: (1) mendapatkan larutan yang mengandung gula yang dapat difermentasi, (2) mengubah gula menjadi etanol dengan fermentasi dan (3) pemisahan etanol dan pemurnian. Bahan baku biasanya diolah sebelumnya untuk mengurangi ukurannya dan memfasilitasi proses selanjutnya. Kemudian, hemiselulosa dan selulosa akan dihidrolisis menjadi gula yang dapat difermentasi. Ragi diberi tanggung jawab untuk memfermentasi gula ini menjadi etanol.

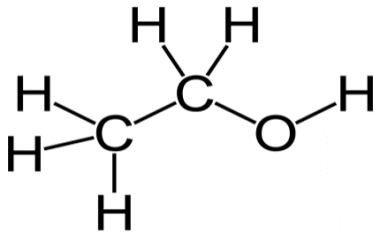
Teknologi pemisahan digunakan untuk memulihkan etanol sebelum dapat digunakan sebagai bahan bakar.

Etanol atau alkohol adalah suatu golongan senyawa organik yang mengandung unsur C, H dan O. Etanol dalam ilmu kimia disebut sebagai etil alkohol dengan rumus kimia C_2H_5OH. Rumus molekul dari etanol adalah C_4H_5OH. Rumus umum dari alkohol adalah R – OH. Secara struktur alkohol sama dengan air, namun salah satu hidrogennya digantikan oleh gugus alkil. Gugus fungsional alkohol adalah gugus hidroksil, dan OH. Pemberian nama alkohol biasanya dengan menyebut nama alkil yang terikat pada gugus OH, kemudian menambahkan nama alkohol (siregar,1998).

Karakteristik etanol meliputi berupa zat cair, tidak berwarna, berbau spesifik, mudah terbakar dan menguap, dapat bercampur dengan air dalam segala perbandingan. Secara garis besar penggunaan etanol adalah sebagai pelarut untuk zat organic maupun anorganik, bahan dasar industri asam cuka, ester, spirtus dan asetaldehid. Selain itu etanol juga digunakan untuk campuran minuman serta digunakan sebagai bahan bakar yang terbarukan (mulyono, 2006). Adapun beberapa manfaat etanol dari berbagai aspek, yaitu :

- Etanol untuk antiseptik (alkohol 70%), campuran untuk minuman beralkohol, bahan bakar (spirtus) , pelarut kimia dan campuran untuk bahan bakar.
- Untuk mebuat barang industri misalnya zat warna, parfum dan essence buatan.
- Untuk kepentingan industri dan sebagai pelarut bahan bakar ataupun diolah kembali menjadi bahan lain.

Etanol digunakan dalam beragam industri seperti sebagai bahan baku industri turunan alkohol, campuran untuk minuman keras seperti sake atau gin, bahan baku farmasi dan kosmetika, campuran bahan bakar kendaraan dan peningkat oktan. Etanol tidak berwarna dan tidak berasa tetapi memiliki bau yang khas dan dapat memabukan jika diminum dalam dosis tertentu. (Kirk dan Othmer,1965)



Gambar 2.5 Rumus Bangun Etanol

Sifat fisik dan kimia etanol tergantung pada gugus hidroksilnya. Gugus ini menyebabkan polaritas molekul dan menyebabkan ikatan hidrogen antara molekul. Kedua sifat tersebut menyebabkan perbedaan sifat fisik alkohol berat molekul rendah dengan senyawa hidrokarbon yang mempunyai berat molekul ekuivalen. Secara detail, sifat-sifat fisik dan kimia etanol disajikan pada Tabel 2.1, sebagai berikut :

Tabel 2.4 Sifat Kimia dan Fisika Alkohol

Sifat Kimia dan Fisika	Keterangan
Berat Molekul	46
Kepadatan	0,791 g/mL
Titik Lebur	-117,3 °C
Titik Didih	78,3 °C
Titik Bakar	21 °C
Titik Nyala	372 °C
Batas Ledak Atas	19 % v/v
Batas Ledak Bawah	3,5% v/v
Ideks Bias	1.361 cP
Viskositas	1,17 cP

(Sumber : Soebagyo, 1980)

Menurut Suriawan (1986) pembuatan etanol dapat dilakukan dengan dua cara sintetis kimia dan Fermentasi.

Adapun beberapa kegunaan etanol, yaitu:

- Pelarut
- Campuran minuman (intoxicant)
- Sabagai obat antiseptic pada luka dengan kadar 70%
- Untuk membuat barang industry misalnya zat warna, parfum, esense buatan,

  - Untuk kepentingan industry dan sebagai pelarut bahan bakar ataupun diolah kembali untuk menjadi bahan lain
  - Etanol juga dapat diminum sedikit dengan campuran air dan dapat membantum proses metabolisme.

2.6 Kegunaan Etanol

Produksi etanol sebagai bahan bakar banyak dipakai sebelum Perang Dunia II. Pada saat itu etanol diproduksi dari bahan pertanian secara fermentasi. Namun, setelah tahun 1945 terjadi perkembangan dalam teknologi pemrosesan petroleum sehingga harga petroleum menjadi relative murah. Hal ini kemudian menggantikan produk-produk turunan fermentasi termasuk etanol dan produk-produk oxochemical sederhana seperti aceton, butanol,asam asetat , dan lain-lain.

Harga petroleum yang semakin naik menyebabkan orang mulai melirik kembali proses fermentasi etanol sebagai bahan bakar. Etanol mempunyai empat karakteristik yang sesuai sebagai bahan bakar yaitu bentuknya cairan sehingga mudah bergerak, nilai kalor 2/3 nilai kalor gasoline, dan dapat meningkatkan angka oktan bensin tanpa timbal. Oleh karena itu, di beberapa Negara, etanol digunakan sebagai bahan bakar pengganti minyak impor.

Selain sebagai bahan bakar, etanol banyak digunakan pada kosmetik, kesehatan, solvent, serta sebagai bahan baku industri. Di bidang kesehatan, etanol banyak dimanfaatkan sebagai zat antiseptik, dan di bidang kecantikan etanol banyak digunakan

dalam pembuatan parfumes. Kebanyakan *parfume* menggunakan pelarut etanol karena aromanya yang sedap. Selain itu, etanol juga banyak digunakan sebagai *solvent*. Nama-nama ethanolic *solvent* yang dikenal diantaranya synasol, quakersol,tecsol, jaysol, solox, dan sebagainya.Etanol juga merupakan bahan yang dapat digunakan sebagai bahan baku reaksi kimia. Produk yang dihasilkan misalnya asetaldehide dan vinegar.

2.7 Produksi Etanol

Etanol merupakan salah satu produk yang sangat penting di bidang industri, baik industri makanan maupun industri kimia. Oleh karena itu dalam memproduksi etanol perlu diperhatikan nilai ekonomi dan kualitas serta kuantitas yang sesuai dengan kebutuhan pasar. Dalam pembuatannya, ada dua jenis etanol, yaitu etanol sintetik dan bioethanol yang direkayasa dari biomassa (tanaman) melalui proses biologi (enzimetik dan fermentasi).

Produksi etanol secara komersial dapat dilakukan dengan 2 cara :

- Sintesis Kimia
- Fermentasi

2.7.1 Sintesis Kimia

Produksi etanol secara sintesis kimia dapat dilakukan dengan proses esterifikasi-hidrolisis etilen (CH_2CH_2) menggunakan asam sulfat. Berdasarkan bahan baku yang digunakan, proses sintesis kimia etanol dapat dilakukan dengan beberapa cara. Proses tersebut meliputi:

- Proses penguraian ester menjadi alkohol dan asam
- Proses hidrolisis fisis dari etil halida dengan air, alkali atau dengan perak asetat dan natrium asetat
- Proses reaksi dari turunan amoniak, amina, dan primer dengan asam nitrit yang disertai pemanasan
- Proses reduksi aldehida dan ester dengan pereduksi natrium amalgam dan asam asetat
- Proses esterifikasi-hidrolisis etilen (CH_2CH_2) yang menggunakan asam sulfat.

Produksi etanol secara sintesis banyak digunakan di industri-industri besar. Proses yang biasa digunakan dalam industri adalah proses esterifikasi hidrolisis etilen dengan menggunakan asam sulfat. Dibandingkan dengan proses fermentasi, proses sintesis secara kimia memiliki beberapa keunggulan dan kekurangan. Keunggulan proses ini antara lain :

1. Proses-proses lebih mudah dilakukan
2. Tahapan reaksi mudah dilakukan
3. Proses tidak perlu dilakukan dalam keadaan steril

Sedangkan kekurangan dari proses ini antara lain:

1. Harga bahan baku yang digunakan cukup mahal
2. Produk samping yang dihasilkan memerlukan penanganan khusus

2.7.2 Fermentasi

Fermentasi berasal dari bahasa latin *fervere* yang berarti mendidihkan. Seiring perkembangan teknologi, definisi fermentasi meluas, menjadi semua proses yang melibatkan mikroorganisme untuk menghasilkan suatu produk yang disebut metabolit primer dan sekunder dalam suatu lingkungan yang dikendalikan. Pada mulanya istilah fermentasi digunakan utuk menunjukan proses pengubahan glukosa menjadi alkohol yang berlangsung secara anaerob. Namun, kemudian istilah fermentasi berkembang lagi menjadi semua proses yang melibatkan mikroorganisme untuk menghasilkan suatu produk yang disebut metabolit primer dan sekunder dalam suatu lingkungan yang dikendalikan. Pada mulanya istilah fermentasi digunakan untuk menunjukkan proses pengubahan glukosa menjadi alkohol yang berlangsung secara anaerob. Namun kemudian istilah feementasi berkembang lagi menjadi seluruh perombakan senyawa organik yang dilakukan mikroorganisme yang melibatkan enzim yang dihasilkannya. Dengan kata lain fermentasi adalah perubahan struktur kimia dari bahan-bahan organik dengan memanfaatkan agen-agen biologis terutama enzim sebagai biokatalis. (Mc ketta vol 19, 1993) produksi fermentasi dapat digolongkan menjadi 4 jenis ;

1. Produksi biomassa
2. Produksi enzim
3. Produk metabolit
4. Produk transformasi

Adapun tahap fermentasi adalah sebagai berikut:

1. Pemilihan mikroba

Mikroba yang dipakai dalam industri akan sangat bermanfaat bila disimpan untuk penggunaan lebih lanjut tanpa mengurangi kemampuan tumbuh dan produksinya. Ada dua macam kultur yaitu primary culture dan working culture

2. Media fermentasi

Media sangat penting dalam fermentasi karena mikroba mampu tumbuh pada substrat tersebut. Media harus mengandung makro nutrien. Media fermentasi dapat digolongkan menjadi 2 macam yaitu media sintetik dan kompleks.

3. Preparasi inokulum

Media untuk menyimpan inokulum biasanya berbeda dengan media fermentasi. Media untuk inokulum untuk menghasilkan sel mikroba dalam jumlah besar tanpa terjadi perubahan sifat genetika sel.

4. Kontrol proses fermentasi

Dalam proses fermentasi terdapat beberapa variabel yang perlu di kontrol, diantaranya:

- Konsentrasi substrat
- Konsentrasi sel
- Waktu
- Berat dan ukuran media penambat
- Temperature
- pH

Gula adalah bahan yang umum dalam fermentasi. Beberapa contoh hasil fermentasi adalah etanol dan hidrogen. Tetapi beberapa komponen lain dapat juga dihasilkan dari fermentasi seperti asam butiran dan aseton. Reaksi dalam fermentasi berbeda-beda tergantung pada jenis gula yang digunakan dan produk yang dihasilkan. Secara singkat, glukosa ($C_6H_{12}O_6$) yang merupakan gula paling sederhana melalui fermentasi akan menghasilkan etanol (C_2H_5OH). Reaksi fermentasi ini dilakukan oleh ragi, dan digunakan pada produksi makanan.

Persamaan reaksi kimia sebagai berikut :

$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + 2$ ATP (energi yang dilepaskan: 118 kJ per mol)

Gula (glukosa) ⟶ alkohol (etanol) + karbondioksida + energi

2.7.3 Cara Non Fermentasi (Sintetik)

Suatu proses pembuatan alkohol yang tidak menggunakan enzim ataupun jasad renik. Pembuatan etanol secara sintetik yaitu dengan cara mengkombinasikan etana dan air pada tekanan tinggi. Berdasarkan bahan baku yang di gunakan, proses sintetik kimia etanol dapat dilakukan dengan beberapa cara. Proses tersebut meliputi

1. Proses penguraian ester menjadi alkohol dan asam
2. Proses hidrolisis fisis dari etil halida dengan air, alkali atau dengan perak asetat dan natrium asetat.
3. Proses reaksi dari turunan amoniak dan amina dan perimeter dengan asam nitrit yang disertai pemanasan.
4. Proses reduksi aldehida dan ester dengan pereduksi asam asetat.
5. Proses esterifikasi-hidrolisis etilen (CH_2CH_2) yang menggunakan asam sulfat.

Adapun beberapa manfaat dari bahan baku sampah organik sebagai pembuat etanol yaitu:

- Dapat memberi informasi bahwa sampah organik sebagai salah satu sumber pati yang dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan bioetanol
- Dapat mengembangkan dan memanfaatkan sampah organik sehingga dapat meningkatkan nilai guna sampah organik tersebut menjadi produk yang nilain ekonominya tinggi
- Dapat menanggulangi permasalahan sampah di Indonesia

2.8. Media Fermentasi

Media fermentasi disebut juga substrat tempat dimana sel tumbuh dan melakukan aktivitas mikrobanya. Media fermentasi dapat bermacam-macam biasanya yang digunakan adalah pati, selulosa, dan glukosa. Media yang digunakan dalam fermentasi harus memenuhi syarat-syarat sebagai berikut :

1. Mengandung nutrisi yang dibutuhkan bagi pertumbuhan sel.
2. Mengandung nutrisi yang dapat digunakan sebagai sumber energi bagi sel.
3. Tidak mengandung zat yang menghambat pertumbuhan sel dan tidak terdapat kontaminan yang dapat meningkatkan persaingan dalam penggunaan substrat.

2.9 Mikroorganisme Pada Proses Fermentasi Etanol

Mikroorganisme merupakan salah satu faktor yang sangat berperan dalam fermentasi etanol. Hal ini disebabkan karena mikroorganisme berfungsi sebagai biokatalis. Pada fermentasi etanol dibutuhkan jumlah sel yang akan cukup banyak untuk menunjang reaksi yang terjadi. Mikroorganisme yang dapat di gunakan dalam proses etanol adalah:

1 Bakteri
2 Ragi

2.9.1. Bakteri

Banyak bakteri yang dapat digunakan dalam proses fermentasi etanolo, misalnya *entrobacteriaceas, spirochaeta, bacteroides,* dan lain-lain. Proses metabolism glukosanya menggunakan Embden-Meyerhofparnas. Namun ada salah satu bakteri yang digunakan pada proses fermentasi yaitu Zymomonas mobilis menggunakan jalur glikolitik Ertner-Doudoroff. Bakteri *Zymomonas mobilis* adalah bakteri yang digunakan dalam proses fermentasi etanol yang memiliki sifat fermentatif. Pada bakteri ini media sintetik mengandung salah satu dari glukosa fruktosa dan selulosa.

2.9.2 Ragi

Ragi didefinisikan sebagai jamur ascomycetous atau basidiomycetous yang mampu bereproduksi dengan tunas atau fisi dan membentuk spora yang tidak tertutup dalam tubuh buah. Mereka diklasifikasikan pertama berdasarkan seksualitasnya (Ascomycotina atau Basidiomycotina) atau kurangnya fase seksual dalam siklus hidup (Deuteromycotina). Subdivisi taksonomi yang lebih rendah (famili, subfamili, genera, spesies dan strain) ditentukan oleh karakter morfologi, fisiologis dan genetik termasuk reproduksi seksual.

Jumlah ragi yang ditemukan terus meningkat dari tahun ke tahun. Lebih dari 2500 spesies khamir diterbitkan pada tahun 2005. Diasumsikan bahwa hanya 1% dari spesies khamir yang saat ini diketahui mewakili sekitar 1500 spesies. Jumlah total spesies ragi di bumi diharapkan mencapai 150.000. Keragaman spesies ragi di ceruk tertentu ditentukan oleh kemampuannya dalam memanfaatkan sumber karbon yang berbeda dan selektivitas nutrisinya karena ia menunjukkan spesialisasi yang besar untuk habitat. Ragi dapat

diisolasi dari lingkungan darat, perairan, dan udara. Tumbuhan merupakan habitat yang disukai komunitas khamir. Beberapa spesies ditemukan memiliki komensalisme atau hubungan parasit dengan hewan. Lingkungan ekstrim seperti potensi air rendah (konsentrasi gula atau garam tinggi) dan suhu rendah dapat dihuni oleh ragi.

Ada keragaman yang luas dari sel ragi termasuk ukuran, bentuk dan warnanya. Ukuran sel khamir dipengaruhi oleh spesies dan pertumbuhannya kondisi. Panjang beberapa sel yeast hanya 2-3 µm sedangkan spesies lainnya bisa mencapai panjang 20-50 µm. Kebanyakan ragi memiliki lebar dalam kisaran 1–10 µm. Umumnya, ukuran galur pembuatan bir S. CEREVISIAE lebih besar dari galur laboratorium. Banyak spesies ragi termasuk SACCHAROMYCES. berbentuk ellipsoidal atau ovoid dan memiliki koloni berwarna krem. Dalam proses fermentasi alcohol digunakan ragi.ragi ini dapat mengubah glukosa menjadi alcohol dan gas CO_2. Ragi merupakan mikroorganisme ber sel satu, tidak berklorofil dan termasuk golongan *eumycetes.* Dari golongan ini dikenal beberapa jenis, antara lain *saccharomyces anamenesis, Schizosaccharomyces pombe, Schizosaccharomyces cereviside* dan lain-lain. Masing-masing mempunyai kemampuan prosuksi alcohol yang berbeda beda.

1.Genetika Molekuler Ragi

Produksi bioetanol didasarkan pada kemampuan khamir untuk mengkatabolisme molekul enam karbon seperti glukosa menjadi dua komponen karbon, seperti etanol, tanpa melanjutkan ke produk oksidasi terakhir yaitu CO2. Ragi positif Crabtree seperti S. CEREVISIAE mengakumulasi etanol dengan adanya oksigen, namun CANDIA ALBICANS yang merupakan ragi negatif crabtree mengkatabolisme gula menjadi CO2 dengan adanya oksigen. Kehadiran enam karbohidrat karbon menekan jalur respirasi oksidatif dalam ragi positif Crabtree dan energi untuk pertumbuhan dihasilkan melalui glikolisis. Setelah menipisnya enam molekul karbon, katabolisme bergeser menjadi oksidasi dua molekul karbon menjadi CO2. Fenomena ini disebut dengan 'pergeseran diauxic'. Proses produksi bioetanol melalui metabolisme fermentatif dan pergeseran diauxic bergantung pada enzim Alkohol Dehidrogenase (EC 1.1.1.1) yang dikodekan pada fokus ADH1. ADH1 mengkatalisis reduksi asetaldehida menjadi etanol selama fermentasi glukosa, ia juga dapat mengkatalisis reaksi balik yang merupakan konversi etanol menjadi asetaldehida, meskipun dengan efisiensi katalis yang lebih rendah.

Ragi S. CEREVISIAE mengandung dua gen yang mengkode ADH, ADH1 diekspresikan secara konstitutif, sedangkan ekspresi ADH2 diinduksi oleh penurunan konsentrasi glukosa intraseluler. Substrat untuk enzim ADH2 adalah etanol. Ekspresi gen ADH2 diatur oleh faktor transkripsi dan sekuensing genom dan analisis transkriptom telah mengungkapkan struktur dan elemen pengikat DNA dari protein pengatur ini. Kemajuan terbaru dalam biologi sintetik telah difokuskan pada rekayasa ulang gen ADH untuk spesifitas substrat yang lebih besar dan peningkatan aktivitas katalitik serta rekayasa genom ragi dengan gen pengkode protein yang meningkatkan toleransi terhadap etanol dan katalisis dari jangkauan yang luas sumber karbon. Ahli biologi molekuler secara aktif mencari gen baru yang mengkodekan ADH menggunakan pendekatan metagenomik, dan ini telah menghasilkan sejumlah varian unik.

2. Ragi dalam Produksi Bioethanol

Sejak ribuan tahun yang lalu, ragi seperti S. CEREVISIAE telah digunakan dalam produksi alkohol terutama di industri pembuatan bir dan anggur. Ini menjaga biaya distilasi tetap rendah karena memberikan hasil etanol yang tinggi, produktivitas tinggi dan dapat menahan konsentrasi etanol yang tinggi. Saat ini, ragi digunakan untuk menghasilkan bahan bakar etanol dari sumber energi terbarukan. Strain ragi tertentu seperti PICHIA sptitis (NRRL-Y-7124), S. CEREVISIAE (RL-11) dan Kluyveromyces FAGILIS (Kf1) dilaporkan sebagai penghasil etanol yang baik dari berbagai jenis gula.

S. CEREVISIAE adalah ragi yang paling umum digunakan dalam produksi etanol industri karena ia mentolerir berbagai macam pH sehingga prosesnya tidak terlalu rentan terhadap infeksi. Ragi roti secara tradisional digunakan sebagai kultur starter dalam produksi etanol karena biayanya yang rendah dan ketersediaannya yang mudah. Namun, ragi roti dan strain S. CEREVISIAE lainnya tidak dapat bersaing dengan ragi tipe liar yang menyebabkan kontaminasi selama proses industri. Kondisi stres seperti peningkatan konsentrasi etanol, suhu, stres osmotik dan kontaminasi bakteri adalah alasan mengapa ragi tidak dapat bertahan selama fermentasi. Ragi flokulan juga digunakan selama fermentasi biologis untuk produksi etanol karena memfasilitasi proses hilir, memungkinkan operasi pada kepadatan sel yang tinggi dan memberikan produktivitas keseluruhan yang lebih tinggi. Ini mengurangi biaya pemulihan sel karena memisahkan dengan mudah dari media fermentasi tanpa sentrifugasi.

Ada tantangan umum untuk ragi selama fermentasi gula yaitu kenaikan suhu (35-45 ° C) dan konsentrasi etanol (lebih dari 20%). Laju pertumbuhan dan metabolisme ragi meningkat seiring dengan peningkatan suhu hingga mencapai nilai optimal. Peningkatan konsentrasi etanol selama fermentasi dapat menyebabkan penghambatan pertumbuhan dan viabilitas mikroorganisme. Ketidakmampuan S. CEREVISIAE untuk tumbuh di media yang mengandung alkohol tingkat tinggi menyebabkan penghambatan produksi etanol. Masalah lain dalam bioetanol fermen- tation dengan ragi adalah kemampuan untuk memfermentasi gula pentosa. S. CEREVISIAE adalah yang paling umum digunakan dalam produksi bioetanol. Namun, itu hanya dapat memfermentasi heksosa tetapi tidak pentosa. Hanya beberapa ragi dari genera PICHIA, CANDIDA, SCHIZOSACCHAROMYCES dan PACHYSOLEN yang mampu memfermentasi pentosa menjadi etanol.

Efisiensi produksi etanol pada skala industri akan ditingkatkan dengan menggunakan ragi yang toleran terhadap inhibitor. Tantangan umum ragi dapat diatasi dengan menggunakan ragi yang toleran terhadap etanol dan termotoleran. Strain yang toleran terhadap etanol dan termotoleran yang dapat menahan tekanan dapat diisolasi dari sumber daya alam seperti tanah, air, tumbuhan dan hewan. Ini karena sel beradaptasi dengan lingkungannya dari waktu ke waktu melalui seleksi alam. Fermentasi etanol pada suhu tinggi adalah proses yang menguntungkan karena memilih mikroorganisme yang toleran terhadap suhu dan tidak memerlukan biaya pendinginan dan selulase. Misalnya, K. MARXIANUS adalah ragi termotoleran yang mampu melakukan fermentasi bersama baik gula heksosa maupun pentosa dan dapat bertahan pada suhu 42-45 ° C.

Masalah fermentasi pentosa dapat diselesaikan dengan menggunakan hibrida, rekayasa genetika atau kultur bersama dari dua strain khamir. Strain ragi hibrida digunakan secara bersamaan untuk memfermentasi pentosa dan gula heksosa menjadi etanol. Strain hibrida telah dikembangkan dengan menggabungkan protoplas dari S. CEREVISIAE dan khamir fermentasi xilosa seperti P. TANNOPHILUS, C. SHEHATAE dan P. ketentuan. Rekayasa genetika S. CEREVISIAE dan kultur bersama dari dua galur telah dikembangkan untuk menghasilkan bioetanol dari xilosa dengan hasil tinggi. Rekayasa genetika menggunakan teknologi DNA rekombinan untuk mengatur gen toleransi stres untuk mengatasi situasi penghambatan. Gen xylose reduktase dan xylitol dehydrogenase dari S. ketentuan dimasukkan ke dalam S. CEREVISIAE untuk mengembangkan strain dengan kemampuan fermentasi xilosa. Strain ragi yang direkayasa dapat mengubah selulosa menjadi etanol lebih cepat dibandingkan dengan strain ragi yang tidak dimodifikasi. Proses

kultur bersama secara bersamaan membudidayakan dan menumbuhkan dua khamir yang berbeda dalam reaktor yang sama. Kultur bersama menunjukkan produksi etanol yang lebih baik dibandingkan dengan kultur murni . Dalam kultur bersama, ragi yang menggunakan pentosa seperti PICHIA FERMENTANS dan PICHIA behitis digabungkan bersama dengan S. CEREVISIAE sehingga gula heksosa dan pentosa dapat dimanfaatkan secara efisien. Strain ragi yang telah digunakan dalam produksi bioetanol adalah diringkas dalam S. CEREVISIAE adalah ragi yang paling banyak dipelajari. Jenis bahan baku yang berbeda digunakan untuk produksi bioetanol. Kim dkk. melaporkan konsentrasi etanol tertinggi 96.9g / L dengan produktivitas 3.46g / L / jam. Ini disumbangkan oleh strain ragi tipe liar yang digunakan, S. CEREVISIAE KL17 yang mampu memanfaatkan glukosa dan galaktosa secara bersamaan. Hal tersebut menunjukkan bahwa khamir wild type memiliki potensi yang tinggi dalam memfermentasi gula menjadi etanol. Selain itu, Silvaflho et al., melaporkan bahwa strain tipe liar bisa lebih efisien untuk proses industri daripada strain komersial. Fermentasi buluh raksasa menggunakan S. inctitis CBS 6054 memperoleh konsentrasi etanol terendah 8,2g / L dengan produktivitas 0,17g / L / jam. Pada kondisi optimum pelepasan gula, kadar racun hasil degradasi melebihi batas kritis dan membuat kondisi tersebut tidak cocok untuk fermentasi ragi.

Syarat-syarat yang dipergunakan dalam memilih ragi untuk fermentasi adalah :

- Cepat berkembang biak
- Tahan terhadap alcohol tinggi
- Tahan terhadap suhu tinggi
- Mempunyai sifat yang stabil
- Cepat adaptasi terhadap media yang difermentasi

(*james bailey dabn david f.ollis, 1986)*

Ragi menurut kegiatan selama fermentasi terbagi atas dua bagian, yaitu :

1. Top yeast (ragi atas)

Ragi yang aktif pada permukaan atas media, yang menghasilkan etanol dan CO_2 dengan segera.

2. Botom yeast (ragi bawah)

Yeast yang aktif pada bagian bawah. Biasanya industri penghasil bir yang menggunakan ragi bawah ini yang menghasilkan etanol sedikit dan membutuhkan waktu

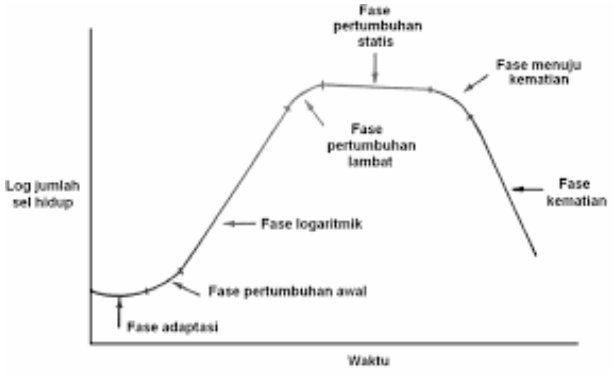
yang lama untuk kesempurnaan fermentasi. Dalam kondisi yang normal, top yeast cenderung untuk berokulasi dan memisahkan diri dari larutan, ketika fermentasi berjalan sudah sempurna, strain ragi yang yang bervariasi itu berbeda dalam kemampuan berfokulasi. *Schizosaccharomyces cerevisiae* merupakan ragi yang digunakan dalam proses fementasi glukosa menjadi etanol dengan klasifikasi sebagai berikut:

Kingdom	: fungi
Filium	: acomycota
Kelas	: schizosaccharomycetes
Ordo	: Schizosaccharomycetales
Family	: Schizosaccharomycetaceae
Genus	: Schizosaccharomyces

2.9.3 Saccharomyces Cerevisiae

Saccharomyces Cerevisiae merupakan organisme fakultatif anaerob yang dapat menggunakan baik system aerob maupun anaerob untuk memperoleh energi dari pemecahan glukosa, tahan terhadap kadar gula yang tinggi Schizosaccharomyces cerevisiaememiliki sel berbentuk ellipsoid atau silindris, ukuran sel antara 5-20 mikron, biasanya 5-10 kali lebih besar dari ukuran bakteri dan meripakan mikroorganisme ber sel tunggal, tidak bergerak sehingga tidak memiliki struktur tambahan bagian luarnya seperti flagella. Schizosaccharomyces cerevisiaememerlukan kondisi lingkungan yang cocok untuk pertumbuhnanya ,yaitu nutrisi sebagai sumberenergi terutama gula,ph optimum 4-5, temperatur optimum 28-30° serta kebutuhan akan oksigen terutama pada awal pertumbuhan.

a. Kurva Pertumbuhan



Gambar 2.4 Kurva Pertumbuhan Mikroorganisme

Ada 4 fasa kurva pertumbuhan mikroorganisme, yaitu :

1. Fase lag
2. Fase Log
3. Fase Stasioner
4. Fase Kematian

1.Fase lag / Adaptasi

Jika mikroba dipindahkan ke dalam suatu medium, mula-mula akan mengalami fase adaptasi untuk menyesuaikan dengan kondisi lingkungan disekitarnya. Lamanya fase adaptasi ini dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu :

a. Medium dan Lingkungan Pertumbuhan

Jika medium dan lingkungan pertumbuhan sama seperti medium dan lingkungan sebelumnya, mungkin tidak diperlukan waktu adaptasi. Tetapi jika nutrient yang tersedia dan kondisi lingkungan yang baru berbeda dengan sebelumnya, diperlukan waktu penyesuaian untuk mensintesa enzim-enzim.

b. Jumlah Inokulum

Jumlah awal sel yang semakin tinggi akan mempercepat fase adaptasi. Fase adaptaso mungkin berjalan lambat karena beberapa sebab, misalnya :

- Kultur dipindahkan dari medium yang kaya nutrient ke kandungan nutrient terbatas
- Mutan yang baru dipidanhkan dari fase statis ke medium baru dengan komposisi sama seperti sebelumnya.

2. Fase Log/ Pertumbuhan Eksponensial

Pada fase ini mikroba membelah dengan cepat dan konstan mengikuti kurva logaritmik. Pada fase ini kecepatan pertumbuhan sangat dipengaruhi oleh medium tempat tumbuhnya seperti pH dan kandungan nutrient, juga kondisi lingkungan termasuk suhu dan kelembaban udara. Pada fase ini mikroba membutuhkan energi lebih banyak dari fase lainnya. Pada fase ini kultur paling sensitive terhadap keadaan lingkungan. Akhir fase log, kecepatan pertumbuhan populasi menurun dikarenakan :

a. Nutrien didalam medium sudah berkurang.
b. Adanya hasil metabolism yang mungkin beracun atau dapat menghambat pertumbuhan mikroba.

3. Fase Stasioner

Pada fase ini jumlah populasi sel tetap karena jumlah sel yang tumbuh sama dengan jumlah sel yang mait. Ukuran sel pada fase ini menjadi lebih kecil karena sel tetap membelah meskipun zat-zat nutrisi sudah habis. Karena kekurangan zat nutrisi, sel kemungkinan mempunyai komposisi yang berbeda dengan sel yang tumbuh pada fase logaritmik. Pada fase ini sel-sel lebih tahan terhadap keadaan ekstrim seperti panas, dingin, radiasi, dan bahan-bahan kimia.

4. Fase kematian

Pada fase ini sebagian populasi mikroba mulai mengalamai kematian karena beberapa sebab yaitu :

a. Nutrien di dalam medium sudah habis
b. Energi cadang di dalam sel habis
c. Kecepatan kematian bergantung pada kondisi nutrient, lingkungan dan jenis mikroba.

2.10. Tahapan Produksi Bioethanol

Berikut merupakan tahapan dalam proses produksi Bioetanol dengan cara fermentasi.

2.10.1. Bahan Baku Produksi Bioetanol

Industri kimia dengan proses fermentasi biasanya dikatakan mempunya fleksibilitas tinggi terhadap bahan bakunya. Terdapat banyak variasi bahan baku yang dapat digunakan dalam industri fermentasi dan hampir semua bahan baku untuk fermentasi baik secara langsung maupun tidak langsung menggunakan hasil pertanian seperti tebu, jagung, kentang, segala jenih buah-buahan dan lainnya.

Produksi etanol dengan cara fermentasi bisa diproduksi dari 3 macam karbohidrat, yaitu:

- Bahan-bahan yang mengandung gula atau disebut juga substansi sakharin yang rasanya manis, seperti gula tebu, gula bit, molase (tetes), macam-macam sari buah-buahan dan lain-lain. Molase mengandung 50-55% gula yang dapat difermentasi, yang terdiri atas 69% sakrosa dan 30% gula inversi.

- Bahan yang mengandung pati misalnya padi-padian, jagung, gandum, kentang sorgum, malt, barley, ubi kayu dan lain-lain.

- Bahan-bahan yang mengandung selulosa, misalnya kayu, cairan buangan pabrik pulp dan kertas (waste sulfure liquor).

2.10.2. Pretreatment

Pretreatment memiliki efek yang signifikan pada keseluruhan proses yang membuat hidrolisis lebih mudah dan menghasilkan jumlah gula yang dapat difermentasi lebih tinggi. Ini mempengaruhi jumlah hasil etanol dan biaya produksi. Metode yang saat ini digunakan untuk pretreatment adalah metode fisik, kimiawi, biologi dan fisikokimia. Perlakuan awal fisik menggunakan penggilingan mekanis untuk mengarde substrat. Perlakuan awal kimiawi yang umum meliputi ozonolisis, hidrolisis asam, hidrolisis alkali dan proses berbasis organosoly. Spesies jamur yang berbeda terlibat dalam pretreatment biologis sementara pretreatment fisikokimia termasuk ledakan serat amonia dan uap. Dehidrasi heksosa dan pentosa selama pretreatment melepaskan senyawa furan seperti 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) dan 2-furaldehyde. Turunan furan ini menginduksi penghambatan pertumbuhan sel dan mengurangi produktivitas etanol. Fermentasi khamir dihambat oleh tekanan asam lemah yang disebabkan oleh bahan lignoselulosa. Namun, konsentrasi asam lemah yang rendah dapat meningkatkan produksi etanol melalui pembelahan sel. Dilaporkan bahwa keberadaan asam lemah dapat meningkatkan pemanfaatan glukosa, produksi etanol dan toleransi terhadap HMF dan furfural di S. CEREVISIAE.

2.10.3 Hidrolisis

Proses hidrolisis dilakukan setelah pretreatment untuk memecah bahan baku menjadi gula yang dapat difermentasi untuk produksi bioetanol. Dua metode hidrolisis yang paling umum digunakan adalah asam dan enzimatik. Hidrolisis asam dianggap sebagai metode tertua dan paling umum digunakan. Hidrolisis asam dibedakan menjadi

dua jenis yaitu encer dan pekat. Hidrolisis asam encer dilakukan pada temperatur yang lebih tinggi dengan menggunakan konsentrasi asam yang rendah sedangkan hidrolisis asam pekat dilakukan pada temperatur yang lebih rendah dengan menggunakan konsentrasi asam yang tinggi. Hidrolisis asam encer adalah proses yang paling umum digunakan. Namun, ia menghasilkan sejumlah besar inhibitor dibandingkan dengan hidrolisis asam pekat. Hidrolisis asam dari biomassa lignoselulosa dilakukan dalam proses dua tahap karena gula pentosa terdegradasi lebih cepat dibandingkan dengan gula heksosa. Hemiselulosa dihidrolisis pada tahap pertama menggunakan asam encer sedangkan selulosa dihidrolisis pada tahap kedua. tahap menggunakan asam pekat. Proses asam pekat menghasilkan pemulihan gula yang tinggi (90%) dalam waktu yang lebih singkat. Kerugian dari hidrolisis asam adalah sulitnya melakukan recovery asam dan proses daur ulang yang meningkatkan biaya produksi.

Hidrolisis enzimatis membutuhkan enzim untuk menghidrolisis bahan baku menjadi gula yang dapat difermentasi. Tiga jenis enzim yang umum digunakan untuk pemecahan selulosa seperti endo-β — 1,4-glukanase, selo-biohidrolase dan β-glukosidase. Aktivitas enzim selulase adalah dipengaruhi oleh konsentrasi dan sumber enzim. Selulosa akan terdegradasi menjadi gula pereduksi dalam kondisi reaksi ringan (pH: 4,8–5,0, suhu: 45–50 ° C). Selain itu, tidak menimbulkan masalah korosi pada reaktor yang mengakibatkan rendemen gula tinggi. Efisiensi hidrolisis enzimatis dipengaruhi oleh kondisi optimal seperti suhu, waktu, pH, pembebanan enzim dan konsentrasi substrat. Jumlah gula yang dapat difermentasi yang diperoleh meningkat seiring dengan peningkatan beban enzim sementara beban selulosa menurun. Sakarisasi enzimatis selulosa dapat ditingkatkan dengan menggunakan surfaktan yang berfungsi untuk memblokir lignin. Efisiensi hidrolisis selulosa dapat ditingkatkan dengan menambahkan Polyethylene glycol (PEG) atau Tween 20 untuk meningkatkan sakarisasi enzimatik dan mengurangi adsorpsi selulase pada lignin. Keterbatasan penggunaan enzim dalam hidrolisis karena terlalu mahal untuk ekonomis produksi etanol dari biomassa.

2.10.4 Proses Fermantasi

Ada tiga proses yang umum digunakan dalam produksi bioetanol yaitu hidrolisis dan fermentasi terpisah (SHF), sakarifikasi dan fermentasi simultan (SSF), serta sakarisasi dan kofermentasi simultan (SSCF). Dalam SHF, hidrolisis bahan lignoselulosa dipisahkan dari fermentasi etanol. Pemisahan hidrolisis enzimatik dan fermentasi memungkinkan enzim dioperasikan pada suhu tinggi untuk kinerja yang lebih baik sedangkan organisme

pemamah dapat dioperasikan pada suhu sedang untuk mengoptimalkan pemanfaatan gula. SSF dan SSCF memiliki proses keseluruhan yang singkat karena hidrolisis enzimatik dan proses fermentasi terjadi secara bersamaan untuk menjaga konsentrasi glukosa tetap rendah. Untuk SSF, fermentasi glukosa dipisahkan dari pentosa sedangkan SSCF memfermentasi glukosa dan pentosa dalam reaktor yang sama. Baik SSF dan SSCF lebih disukai daripada SHF karena operasi dapat dilakukan di tangki yang sama. Manfaat dari kedua proses tersebut adalah biaya yang lebih rendah, hasil etanol yang lebih tinggi dan waktu pemrosesan yang lebih singkat.

Fermentasi bioetanol dapat dilakukan secara batch, fed-batch, batch berulang atau mode kontinyu. Dalam proses batch, substrat disediakan pada awal proses tanpa penambahan atau penghilangan media. Ini dikenal sebagai sistem bioreaktor paling sederhana dengan proses kontrol multi-vessel, fleksibel dan mudah. Proses fermentasi dilakukan dalam sistem loop tertutup dengan konsentrasi gula dan inhibitor yang tinggi di awal dan diakhiri dengan konsentrasi produk yang tinggi. Ada beberapa keuntungan dari sistem batch diantaranya adalah sterilisasi lengkap, tidak membutuhkan ketrampilan tenaga kerja, mudah dalam mengatur bahan baku, dapat dikontrol dengan mudah dan fleksibel untuk berbagai spesifikasi produk. Namun produktivitasnya rendah dan membutuhkan biaya tenaga kerja yang intensif dan tinggi. Adanya konsentrasi gula yang tinggi dalam media fermentasi dapat menyebabkan penghambatan substrat dan mengakibatkan penghambatan pertumbuhan sel dan produksi etanol.

Fermentasi batch daur ulang sel (CRBF) adalah metode strategis untuk produksi etanol yang efektif karena mengurangi waktu dan biaya untuk persiapan inokulum. Keuntungan lain dari proses batch berulang adalah pengumpulan sel yang mudah, operasi yang stabil dan produktivitas jangka panjang. Bahan gula dan sel ragi yang tidak dapat bergerak digunakan untuk memfasilitasi pemisahan sel untuk daur ulang sel. Kombinasi SSF dan fermentasi batch berulang telah berhasil diterapkan pada fermentasi pati singkong menggunakan occulating yeast. Namun, aplikasinya dalam proses SSF bahan lignoselulosa sangat sulit karena residu lignoseluosa tetap berada di media fermentasi bersama dengan sel ragi. Penggunaan sel bebas dalam sistem ini mengurangi konsentrasi sel ragi dan menghasilkan produksi etanol yang lebih rendah pada batch berikutnya. Fermentasi batch berulang dapat dilakukan dengan mengganti sel bebas dengan sel yang tidak bisa bergerak.

Fermentasi batch-fed adalah kombinasi dari batch dan mode kontinyu yang melibatkan penambahan substrat ke dalam fermentor tanpa menghilangkan medium. Ini telah digunakan untuk mengatasi masalah penghambatan substrat dalam operasi batch. Volume kultur dalam proses umpan-batch dapat sangat bervariasi tetapi harus diberi makan dengan benar pada tingkat tertentu dengan komposisi komponen yang tepat. Produktivitas fermentasi fed-batch dapat ditingkatkan dengan mempertahankan substrat pada konsentrasi rendah yang memungkinkan konversi jumlah gula yang dapat difermentasi menjadi etanol . Proses ini memiliki produktivitas yang lebih tinggi, oksigen terlarut yang lebih tinggi dalam medium, waktu fermentasi lebih pendek dan efek toksik yang lebih rendah dari komponen medium dibandingkan dengan jenis fermentasi lainnya. Namun, produktivitas etanol dalam kelompok pakan dibatasi oleh laju umpan dan konsentrasi massa sel. Operasi batch-Fed telah berhasil diterapkan dalam sistem SSF yang tidak seragam dengan terus menambahkan substrat yang telah diberi perlakuan awal untuk mencapai konsentrasi gula dan etanol yang relatif tinggi.

Operasi berkelanjutan dilakukan dengan menambahkan substrat, media kultur dan nutrien secara konstan ke dalam bioreaktor yang mengandung mikroorganisme aktif. Volume kultur dalam operasi berkelanjutan harus konstan dan produk fermentasi diambil terus menerus dari media. Berbagai jenis produk dapat diperoleh dari bagian atas bioreaktor seperti etanol, sel dan sisa gula. Keuntungan dari sistem kontinyu melalui sistem batch dan fed-batch adalah produktivitas yang lebih tinggi, volume bioreaktor yang lebih kecil dan lebih sedikit biaya investasi dan operasional. Pada tingkat pengenceran tinggi, produktivitas etanol meningkat sementara hasil etanol menurun karena konsumsi substrat yang tidak lengkap oleh ragi. Namun, kemungkinan terjadinya kontaminasi lebih tinggi daripada jenis fermentasi lainnya. Selain itu, kemampuan khamir untuk menghasilkan etanol secara kontinyu berkurang karena waktu budidaya yang lama.

Proses yang terlibat dalam produksi bioetanol diringkas dalam Tabel 3. Hidrolisis enzimatik adalah metode sakarisasi yang disukai karena hasil yang lebih tinggi, selektivitas yang lebih tinggi, biaya energi yang lebih rendah dan kondisi operasi yang lebih ringan daripada proses kimia. Metode pretreatment yang paling umum digunakan adalah ledakan uap. Hal ini dikontribusikan oleh fitur menarik dari ledakan uap yang memiliki dampak lingkungan yang lebih kecil, investasi modal yang rendah, efisiensi energi yang tinggi, bahan kimia dan kondisi proses yang kurang berbahaya dan pemulihan gula yang lengkap. Fermentasi MISCANTHUS oleh S. CEREVISIAE CHY1011 melaporkan konsentrasi

etanol tertinggi 69,2 g / L dengan produktivitas 1,24 g / L / jam. Metode pretreatment menerapkan gaya geser yang tinggi untuk meningkatkan permukaan biomassa dan menghasilkan peningkatan kecernaan enzimatik. Selain itu, sistem pemberian makan SSF yang berkelanjutan meningkatkan konsentrasi biomassa sehingga menyediakan waktu yang cukup untuk pencairan substrat oleh enzim. Scordia dkk. melaporkan konsentrasi etanol terendah 12.1g / L dengan produktivitas 0.13g / L / jam dengan cara memfermentasi MISCANTHUS x GIGANTEUS menggunakan S. telah digunakan sebagai bahan baku untuk fermentasi rendah.

2.11 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Produksi Bioethanol

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi produksi bioetanol antara lain suhu, konsentrasi gula, pH, lama fermentasi, kecepatan agitasi, dan ukuran inokulum.

2.11.1. Suhu

Laju pertumbuhan mikroorganisme secara langsung dipengaruhi oleh suhu. Suhu tinggi yang tidak mendukung pertumbuhan sel menjadi faktor stres bagi mikroorganisme Kisaran suhu ideal untuk fermentasi adalah antara 20 dan 35 ° C. Sel bebas S. CEREVISIAE memiliki suhu optimum mendekati 30 ° C sedangkan sel amobil memiliki suhu optimum suhu optimum yang sedikit lebih tinggi karena kemampuannya untuk mentransfer panas dari permukaan partikel ke dalam sel. Selain itu, enzim yang mengatur aktivitas mikroba dan proses fermentasi sensitif terhadap suhu tinggi yang dapat mengubah sifat tersiernya dan menginaktivasi enzim. Dengan demikian, suhu diatur dengan hati-hati selama proses fermentasi.

2.11.2. Kenaikan konsentrasi gula

Kenaikan konsentraasi gula hingga level tertentu menyebabkan laju fermentasi meningkat. Namun, penggunaan konsentrasi gula yang berlebihan akan menyebabkan laju fermentasi stabil. Ini karena konsentrasi penggunaan gula berada di luar kapasitas serapan sel mikroba. Umumnya, laju produksi etanol maksimum dicapai saat menggunakan gula pada konsentrasi 150 g / L. Konsentrasi gula awal juga dianggap sebagai faktor penting dalam produksi etanol. Produktivitas dan hasil etanol yang tinggi dalam fermentasi batch dapat diperoleh dengan menggunakan konsentrasi gula awal yang lebih tinggi. Namun, dibutuhkan waktu fermentasi yang lebih lama dan biaya pemulihan yang lebih tinggi.

2.11.3. pH

Produksi etanol dipengaruhi oleh pH kaldu karena memengaruhi kontaminasi bakteri, pertumbuhan ragi, laju fermentasi, dan pembentukan produk sampingan. Permeabilitas beberapa nutrisi penting ke dalam sel dipengaruhi oleh konsentrasi H + dalam kaldu fermentasi. Selain itu, kelangsungan hidup dan pertumbuhan khamir dipengaruhi oleh pH dalam kisaran 2,75–4,25. Dalam fermentasi untuk produksi etanol, kisaran pH optimum S. CEREVISIAE adalah 4.0-5.0. Ketika pH di bawah 4.0, diperlukan masa inkubasi yang lebih lama tetapi konsentrasi etanol tidak berkurang secara signifikan. Namun, ketika pH di atas 5,0, konsentrasi etanol berkurang secara substansial.

2.11.4. Waktu fermentasi

Waktu fermentasi mempengaruhi pertumbuhan mikroorganisme. Waktu fermentasi yang lebih singkat menyebabkan fermentasi menjadi tidak efisien karena pertumbuhan mikroorganisme yang tidak memadai. Di sisi lain, waktu fermentasi yang lebih lama memberikan efek toksik terhadap pertumbuhan mikroba terutama dalam mode batch karena konsentrasi etanol yang tinggi dalam kaldu yang difermentasi. Fermentasi lengkap dapat dicapai pada suhu yang lebih rendah dengan menggunakan waktu fermentasi yang lebih lama yang menghasilkan hasil etanol terendah.

2.11.5. Laju agitasi

Laju agitasi mengontrol permeabilitas nutrisi dari kaldu fermentasi ke dalam sel dan menghilangkan etanol dari sel ke kaldu fermentasi. Semakin besar laju agitasi, semakin tinggi jumlah etanol yang dihasilkan. Selain itu, meningkatkan jumlah konsumsi gula dan mengurangi penghambatan etanol pada sel. Laju agitasi umum untuk fermentasi oleh sel ragi adalah 150-200 rpm. Laju agitasi berlebih tidak cocok untuk produksi etanol yang lancar karena menyebabkan pembatasan aktivitas metabolisme sel.

2.11.6. Konsentrasi inokulum

Walaupun konsentrasi inokulum tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap konsentrasi akhir etanol tetapi mempengaruhi tingkat konsumsi gula dan produktivitas etanol. Produksi etanol terlihat meningkat dengan peningkatan jumlah sel dari 1 × 104 menjadi 1 × 107 sel per ml tetapi tidak ada produksi etanol yang signifikan ditemukan antara 107 dan 108 sel per ml. Ini karena peningkatan konsentrasi sel dalam kisaran tertentu mengurangi waktu fermentasi karena sel tumbuh dengan cepat dan langsung mengonsumsi gula menjadi etanol.

Sebagian besar proses fermentasi menggunakan S. CEREVISIAE dilakukan pada suhu 30 ° C sedangkan fermentasi menggunakan K. MARXIANUS dilakukan pada suhu 42 ° C. Suhu ideal untuk produksi bioetanol bergantung pada suhu ideal ragi. Sebagian besar media fermentasi yang digunakan untuk produksi bioetanol memiliki pH antara 4,5-5,5 dengan konsentrasi gula yang bervariasi. Proses fermentasi umumnya dilakukan pada 24 dan 72 jam dengan putaran 120 dan 150 rpm. Ukuran inokulum yang umum digunakan dalam produksi bioetanol adalah 5% dan 10%. Zhang et al. melaporkan konsentrasi etanol tertinggi (128.5g / L) dan produktivitas etanol (4.76g / L / jam) mungkin karena kondisi yang menguntungkan bagi ragi untuk menghasilkan bioetanol. Konsentrasi etanol terendah (9,5 g / L) dan produktivitas etanol (0,31 g / L / jam) dihasilkan dari eceng gondok karena konsentrasi gula yang rendah yang membatasi substrat untuk produksi bioetanol.

Sejumlah besar etanol harus diproduksi untuk memenuhi permintaan dunia yang terus meningkat. Namun, produksi etanol menggunakan sel ragi bebas masih tidak efisien karena biayanya yang lebih tinggi dari siklus sel, risiko kontaminasi yang lebih besar, pembatasan laju pengenceran dan kerentanan terhadap variasi lingkungan. Selain itu, sel bebas menyebabkan penghambatan substrat atau produk dari kontak langsung antara sel dan media. Sebagian besar masalah yang terjadi pada sistem sel bebas dikurangi dengan metode imobilisasi.

2.11.7. Imobilisasi

Teknologi sel amobil banyak digunakan dalam proses fermentasi. Manfaat dari sel-sel yang tidak dapat bergerak dibandingkan sel-sel bebas termasuk kepadatan sel yang lebih tinggi per volume reaktor, pemisahan yang lebih mudah dari media reaksi, konversi substrat yang lebih tinggi, penghambatan produk yang lebih sedikit, waktu reaksi yang lebih pendek dan kontrol replikasi sel. Imobilisasi sel ragi dan produktivitasnya dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti karakteristik permukaan pembawa, ukuran pori, kadar air, hidrofilisitas dan magnet. Imobilisasi harus dilakukan dalam kondisi ringan untuk mempertahankan aktivitas sel.

1. Imobilisasi Sel Ragi

Sel dapat diimobilisasi dengan berbagai jenis metode seperti adsorpsi, pengikatan silang, enkapsulasi dan penjeratan. Penjebakan dilakukan dengan polimerisasi larutan

monomer akrilamida berair di mana mikroorganisme tersuspensi. Ini biasanya digunakan untuk mengatasi masalah degradasi dan pembatasan perpindahan massa. Ini menghindari pelepasan sel sambil memungkinkan penyebaran substrat dan produk. Metode ini memungkinkan pembebanan biomassa tinggi yang menghasilkan produktivitas etanol tinggi. Metode penjeratan banyak digunakan karena sifat mekaniknya yang sederhana, tidak beracun, lebih murah, dapat dibalik dan baik. Jebakan dapat dioperasikan pada tingkat pengenceran yang sangat tinggi tanpa menyebabkan sel terbilas. Sebagian besar penelitian yang melibatkan imobilisasi sel mikroba difokuskan pada penjeratan gel. Gel yang paling umum digunakan adalah dalam bentuk butiran bulat dengan diameter antara 0,3–5 mm. Namun, gel memiliki stabilitas mekanik yang terbatas yang mudah rusak oleh pertumbuhan sel mikroba dan produksi karbondioksida. Selain itu, keberadaan fosfat menyebabkan melemahnya gel kalsium alginate.

Adsorpsi adalah cara imobilisasi sel yang sangat populer karena metodenya yang sederhana, murah dan cepat. Sel dilekatkan pada permukaan material dengan gaya elektrostatis seperti gaya Van der Waals, ikatan ion, jembatan hidrogen atau interaksi kovalen. Daya tarik ionik digunakan untuk melumpuhkan sel ragi. Bahan pendukung yang digunakan harus memiliki intensitas yang tinggi agar strain yeast dapat bertahan terhadap kondisi lingkungan yang ada di dalam bioreaktor. Dalam kebanyakan kasus produksi etanol berkelanjutan, adsorpsi dilakukan dengan mengedarkan suspensi sel ragi pekat melalui bioreaktor selama beberapa jam. Teknik adsorpsi tidak memerlukan penggunaan bahan kimia beracun dan sel ragi dapat dipertahankan dalam keadaan yang layak. Sistem sel yang diserap dibatasi oleh beban biomassa yang lebih rendah dan laju aliran umpan yang lebih rendah dibandingkan dengan sistem sel yang terperangkap. Ini karena jumlah sel ragi yang dapat diserap pada pembawa dibatasi oleh luas permukaan pembawa.

Metode lain yang umum digunakan untuk imobilisasi sel adalah enkapsulasi yang membungkus sel di dalam membran semi permeabel tipis. Sel-sel bebas bergerak di inti cairan bagian dalam di dalam kapsul. Namun, ruang tersebut dibatasi oleh membran luar. Dalam fermentasi, dimensi molekul mikrokapsul membatasi pertumbuhan sel dan ukuran nutrisi dan produk. Laju perpindahan substrat ke dalam kapsul akan menentukan laju reaksi. Metode enkapsulasi memberikan beberapa keuntungan diantaranya stabilitas mekanis dan kimiawi dari sistem membran, kemungkinan pemuatan tinggi dan regulasi reaksi fermentasi dengan penggunaan substrat dan produk secara selektif.

Jenis bahan pendukung yang telah digunakan dalam imobilisasi sel khamir antara lain kalsium alginat, ampas tebu, bahan selulosa delignifikasi, kulit jeruk, gabah bekas, tongkol jagung, karagenan, balok kayu, selulosa berpori, zeolit, spons loofa. dan ampas tebu sorgum. Dukungan yang digunakan dalam imobilisasi harus kondusif untuk kelangsungan hidup sel dan memiliki permeabilitas yang tepat untuk penyebaran oksigen, nutrisi penting, sisa metabolisme, dan produk sekretori di seluruh jaringan polimer. Ada dua jenis polimer yang digunakan sebagai pembawa pada imobilisasi khamir yaitu polimer alam dan sintetik. Manfaat menggunakan polimer alami adalah harga yang murah dan tidak ada kotoran yang dihasilkan dari reaksi kimia. Polimer sintetis menunjukkan stabilitas kimia dan biologis yang tinggi, ketahanan mekanis terhadap abrasi, permeabel terhadap reagen, dan memiliki permukaan, kapasitas, dan porositas yang besar.

2. Imbolisasi Ragi dalam Produksi Bioethanol

Imobilisasi strain ragi untuk produksi bioetanol disajikan dalam Tabel 5. Metode yang umum digunakan untuk imobilisasi ragi adalah adsorpsi karena sel tidak terpengaruh dan ragi dapat ditambahkan atau dicuci dari media fermentasi. Kalsium alginat adalah pembawa yang paling disukai karena biokompatibilitasnya yang baik, biaya rendah, kemudahan ketersediaan. Ariyajaroenwong et al., melaporkan konsentrasi etanol tertinggi yaitu 98,48 g / L dengan cara memfermentasi sari sorgum manis menggunakan S. CEREVISIAE NP 01. Batang sorgum yang digunakan sebagai pembawa menunjukkan fungsi penting sebagai sumber inokulum untuk produksi etanol Sedangkan sari sorgum manis yang digunakan sebagai bahan pakan mengandung nutrisi penting untuk pertumbuhan jamur. Singh et al., menggunakan S. CEREVISIAE MTCC 174 untuk memfermentasi ampas tebu dan hanya menghasilkan konsentrasi etanol 15,4 g / L. Rendahnya jumlah gula yang diperoleh dari ampas tebu dapat menjadi penyebab rendahnya konsentrasi etanol. Zheng et al. digunakan S. CEREVISIAE untuk memfermentasi molase gula dan memperoleh produktivitas etanol tertinggi sebesar 6,55 g / L / jam. Adsorpsi dan pengikatan kovalen zeolit MCM-41 dengan penyisipan alginat menyebabkan sel pada pembawa komposit zeolit mesopori MCM-41 tumbuh lebih baik dari pada pembawa murni. Behera et al., menggunakan S. CEREVISIAE CTCRI untuk memfermentasi bunga mahula dan mencapai produktivitas etanol hanya 0,27 g / L / jam. Produktivitas etanol terendah yang diperoleh mungkin disebabkan oleh bunga mahula yang mengandung

jumlah gula yang dapat difermentasi yang rendah dibandingkan dengan jenis bahan baku lainnya.

2.12. Teknoekonomi Bioetanol

2.12.1. Kasus AS

Selama evaluasi tekno-ekonomi etanol lignoselulosa diperhatikan, laporan teknis rinci pertama yang ditemukan dalam literatur mengenai kasus AS berasal dari pertengahan tahun 80-an.

Tabel 2.1 Kasus desain awal pabrik etanol berbasis hidrolisis asam (Badger Engineers, Inc., 1987).

Design	Unit	Base case	Alternative case	Small-scale plant (I)	Small-scale plant (II)
Production capacity	MM gal/yr	25	25	5	5
No. of hydrolysis stages	–	1	2	1	1
Wood feed rate	Dry t/h	73.8	66.0	14.8	14.8
By-products					
Furfural	MM lb/yr	130.2	93.1	26.0	26.0
Excess electricity	MW	22	–	4.4	–
Outside utilities required	–	No	No	No	Yes (4.1 MW)

Khususnya pada tahun 1987, Laboratorium Energi Terbarukan Nasional AS (NREL) menerima beberapa laporan teknis yang disampaikan oleh subkontraktor. Badger Engineers, Inc. (1987) mempelajari pabrik etanol berbasis hidrolisis asam menggunakan serpihan kayu keras campuran sebagai bahan baku. Empat kasus de-sign dianalisis (Tabel

1). Perbedaan di antara keduanya terkait dengan ukuran pabrik, jenis hidrolisis, dan cara penyediaan listrik.

Produk sampingan utama dalam semua kasus yang dianalisis adalah etanol dan furfural. Deskripsi proses didasarkan pada delapan unit area yaitu penanganan bahan baku, hidrolisis asam, fermentasi, pemurnian etanol, pemulihan furfural, tangki di luar lokasi, pengolahan limbah dan utilitas. Evaluasi ekonomi dilakukan dengan menggunakan internal rate of return (IRR). Dalam setiap kasus, harga jual etanol (setelah pajak) yang diperlukan untuk mencapai IRR 15% diperkirakan dan menghasilkan kisaran nilai mulai dari US $ 1,23 / gal (US $ 0,32 / l) untuk casing dasar (desain kasus I) menjadi US $ 1,63 / gal (US $ 0,43 / l) untuk kasus desain IV. Mata uangnya untuk tahun 1984.

Stone & Webster Engineering Corp. (1987), subkontraktor lain, mempelajari kelayakan ekonomi pabrik etanol berbasis enzim dengan 15 juta galon etanol per tahun menggunakan kayu dari perkebunan pohon ekaliptus yang dibudidayakan. Tanaman itu seharusnya berlokasi di dekat Hilo, di pulau Hawaii. Uraian proses tersebut meliputi penanganan bahan baku, pengolahan awal dengan impregnasi asam sulfat dan ledakan uap, produksi enzim, hidrolisis enzimatik, sistem penguapan untuk memusatkan glukosa pada tingkat yang diperlukan, fermentasi, distilasi, dan pencernaan anaerobik. Dalam kasus dasar, hanya heksosa yang difermentasi. Fraksi pentosa kayu digunakan untuk menghasilkan biogas yang kemudian dibakar dengan fraksi lignin untuk menghasilkan uap yang dibutuhkan oleh proses. Evaluasi ekonomi didasarkan pada US $ konstan tahun 1984 dan IRR 15% dan menghasilkan harga jual etanol yang disyaratkan sebesar US $ 3,5 / gal (US $ 0,92 / l). Kasus dasar mengasumsikan ekuitas 100%. Analisis sensitivitas dengan 75% ekuitas dan 25% hutang dengan bunga riil 8% menurunkan harga jual yang dibutuhkan menjadi US $ 3,04 / gal (US $ 0,80 / l).

Sebuah laporan tentang kelayakan ekonomi dari etanol berbasis hidrolisis enzimatik juga dirilis oleh Chem Systems, Inc. (1987). Ukuran pabrik adalah 25 juta galon etanol per tahun sedangkan bahan bakunya adalah 80% kayu keras (termasuk 57% dari hutan Aspen) dan 20% maple. Prosesnya adalah hidrolisis dan fermentasi (SHF) terpisah dengan produksi enzim di tempat, pemulihan karbon diox-ide, dan produksi furfural. Pra-perawatan adalah pra-hidrolisis asam encer. Sedangkan untuk kasus Stone & Webster Engineering Corp., larutan gula yang diperoleh setelah tahap sakarifikasi dipekatkan dengan menggunakan evaporator multi-efek. Analisis kelayakan ekonomi dilakukan

berdasarkan IRR dan harga jual etanol US $ 2,06 / gal (US $ 0,54 / l) ditemukan dengan IRR ditetapkan ke 10%.

Selain studi kelayakan ini, evaluasi tekno-ekonomi etanol lignoselulosa berutang banyak pada dua studi oleh NREL dalam kaitannya dengan Institut Penelitian dan Universitas AS lainnya yaitu Wooley et al. (1999a) dan Aden et al. (2002). Kedua studi tersebut didasarkan pada desain proses rinci, keseimbangan massa dan energi menggunakan model ASPEN dan evaluasi ekonomi proses. Yang pertama mempelajari sakarifikasi dan ko-fermentasi simultan (SSCF) dari kayu poplar kuning. Ukuran pabrik adalah 52,2 juta galon (198 juta liter) etanol per tahun. Perlakuan awal dilakukan dengan asam encer dan enzim diproduksi di tempat. Deskripsi proses tersebut melibatkan sembilan area termasuk SSCF, penyimpanan etanol, pabrik kogenerasi, dan utilitas lainnya. Kinerja ekonomi diperkirakan juga berdasarkan 10% IRR. Lima kasus dievaluasi: dua kasus mewakili keadaan teknologi saat ini dan industri terbaik jangka pendek; dan tiga skenario futuristik memperhitungkan kemajuan teknologi dengan gambaran ex ante tahun 2005, 2010 dan 2015. Kinerja ekonomi dari kasus-kasus ini masing-masing adalah, etanol US $ 1,44 / gal, US $ 1,16, US $ 0,94, US $ 0,82 dan US $ 0,76 (US $). $ 1997). Untuk kasus tahun 2015, penulis mengasumsikan peningkatan karbohidrat sebesar 20% karena perbaikan bioteknologi biomassa.

Studi kedua (Aden et al., 2002) menggunakan kerangka yang sama dengan perbedaan utama sebagai berikut: (1) bahan bakunya adalah penjual jagung; ukuran pabrik adalah 69,3 juta galon etanol per tahun; produksi enzim di tempat dihilangkan dan diganti dengan enzim pur-chased. Biaya produksi yang diratakan berdasarkan tingkat diskon 10% adalah US $ 1,07 / gal etanol (US $ 2000). Pembaruan model teknologi tersedia dalam Aden (2008), Humbird dan Aden (2009), dan Aden dan Foust (2009).

Sejak 2002, konteks evaluasi tekno-ekonomi etanol lignoselulosa telah berubah dengan peluncuran Program Biomassa dari Departemen Energi AS (DOE). Sejak tahun 2007, desain program ini telah memperoleh tujuan strategis yang jelas dengan tujuan otoritas publik untuk mengurangi penggunaan bensin sebesar 20% pada tahun 2017 dan menghasilkan 35.109 liter bahan bakar terbarukan dan alternatif pada tahun 2017. Mengenai RD & D dalam bioetanol lignoselulosa, sebuah "rencana program multi-tahun" (MYPP) dirilis dan diperbarui setiap dua tahun, termasuk sejauh 2005 (US DOE, 2005),

2007 (US DOE, 2007) dan 2009 (US DOE, 2009) . Dua jalur sedang dipelajari, yaitu termokimia dan biokimia.

Dalam kerangka " program biomassa ", Phillips et al. (2007) merilis laporan teknis tentang termokimia etanol dengan tujuan untuk mencapai daya saing ekonomi etanol lignoselulosa dengan etanol berbasis pati pada tahun 2012. Bahan bakunya adalah serpihan kayu poplar hybrid. Proses tersebut terdiri dari tujuh bidang utama termasuk penanganan dan pengeringan bahan baku, gasifikasi, pembersihan dan pengkondisian gas, sintesis alkohol dan pemisahan alkohol. Evaluasi ekonomi didasarkan pada biaya produksi yang diratakan atau disebut juga harga jual minimum etanol (MESP). Dengan MESP sebesar US $ 1,07 / gal etanol, kasus desain seperti untuk memenuhi target tersebut dengan tingkat diskon 10%.

Pendekatan ini disistematisasikan dalam MYPP (US DOE, 2005, 2007, 2009), di mana target biaya program etanol global (EPCT) ditetapkan bersama dengan target biaya yang kompatibel untuk berbagai area proses. Selain itu, EPCT berubah dari satu MYPP ke MYPP lainnya untuk mencerminkan nilai mata uang, faktor eskalasi dan proyeksi harga bensin untuk tahun yang ditargetkan (Tabel 2).

Sebagai contoh, estimasi EPCT tahun 2012 untuk bio-kimia etanol didasarkan pada skenario referensi Energy Information Administration (EIA, 2009) yang memperkirakan harga seluruh penjualan bensin tahun 2012 sebesar US $ 2,62 / gal bensin. (US $ tahun 2007). Dengan asumsi faktor konversi 0,67 galon bensin per gallon.

Tabel 2.2 Rincian biaya produksi etanol menurut AS

MYPPs: 2012 projections.

	MYPP 2005	MYPP 2007	MYPP 2009

Currency (reference year)		US$ of 2002	US$ of 2007	US$ of 2007
Feedstock (total)	US$/dry ton	35.00	45.90	50.90
Ethanol yield	gal/dry ton	89.80	89.80	89.90
Supply chain areas				
Feedstock (total)	US$/gal	0.39	0.51	0.57
Pre-hydrolysis/treatment	US$/gal	0.21	0.25	0.26
Enzymes	US$/gal	0.10	0.10	0.12
Saccharification and fermentation	US$/gal	0.09	0.10	0.12
Distillation and solids recovery	US$/gal	0.13	0.15	0.16
Balance of plant	US$/gal	0.17	0.22	0.26
Ethanol production (total)	US$/gal	1.08	1.33	1.49

2.12.2 Kasus evaluasi tekno-ekonomi lainnya

Selain evaluasi tekno-ekonomi yang dilakukan di AS, kontribusi signifikan juga diberikan oleh lembaga Riset Eropa terutama di Swedia, Belanda, dan Denmark. Galbe dkk. (2007) menyajikan tinjauan ekonomi proses etanol lignokel-lulosa yang diterbitkan sejak tahun 1996. Mereka membandingkan estimasi biaya produksi etanol lignoselulosa dari 15 penelitian yang dilakukan di AS dan di Eropa dan menunjukkan variabilitas tinggi dari hasil. Namun, perbandingan itu agak rumit karena tahun mata uang US $ tidak diberikan oleh penulis. Mereka menunjukkan hasil etha-nol dan permintaan energi dari proses sebagai faktor utama yang mempengaruhi biaya produksi etanol untuk bahan baku dan konfigurasi proses tertentu. Konsentrasi padatan tidak larut air (WIS) dan resirkulasi aliran proses diselidiki sebagai opsi untuk mengurangi kebutuhan energi dan meningkatkan jumlah produk sampingan.

Sassners dkk. (2008) membandingkan kinerja tekno-ekonomi konversi lignoselulosa-ke-etanol berdasarkan tiga bahan baku yang berbeda yaitu kayu lunak (cemara), kayu keras (salix) dan sisa pertanian (brangkasan jagung). Proses tersebut terdiri dari pra-perawatan ledakan uap yang dikatalisis SO2 dan sakarifikasi dan fermentasi simultan (SSF). Bahan baku menunjukkan perbedaan yang signifikan antara rasio heksosa

dan pentosa, yaitu 7,4 untuk cemara, 2,9 untuk salix dan 1,6 untuk brangkasan jagung, berdasarkan persentase bobot bahan kering. Namun, untuk persentase C5 dan C6 secara keseluruhan, brangkasan jagung menempati urutan pertama (68%) diikuti cemara (67,5%) dan salix (64,5%). Kapasitas proses pabrik etanol seharusnya 200.000 ton kering biomassa per tahun. Parameter proses disesuaikan dengan data eksperimen dan disesuaikan dengan setiap bahan baku. Enzim diasumsikan dibeli sementara ragi diproduksi di tempat. Sebagai contoh, temperatur steam pre-treatment adalah 195, 190 dan 205 LC dan konsentrasi yeast masing-masing adalah 3,0, 1,8 dan 2,5 g / l untuk salix, corn stover dan spruce.

Tiga kasus dasar dievaluasi, satu untuk setiap bahan baku di mana faktor konversi untuk pra-pengolahan uap dan SSF diadaptasi dari penelitian eksperimental dan analitik di Universitas Lund, Swedia. Dalam kasus dasar, diasumsikan bahwa hanya heksosa (glukan, galaktan dan mannan) yang diubah menjadi etanol. Keseimbangan material dan energi dievaluasi menggunakan Aspen Plus. Hasil etanol keseluruhan - dengan memperhitungkan konsumsi gula untuk produksi ragi dan kehilangan etanol dalam proses - diperkirakan masing-masing 239, 215 dan 292 l per metrik ton kering untuk salix, brangkasan jagung, dan cemara. Perhatikan bahwa hasil etanol yang sesuai dari heksosa masing-masing adalah, 245, 302 dan 426 l per metrik ton kering. Dengan demikian, hasil yang diperkirakan sesuai dengan 69,3%, 71,2% dan 68,5% dari potensi hasil masing-masing untuk salix, brangkasan jagung dan cemara. Nilai yang lebih rendah untuk cemara dapat dijelaskan oleh kondisi pra-perawatan yang lebih parah yang mengakibatkan lebih banyak degradasi gula dan tingkat inhibitor yang lebih tinggi. Kasus-kasus alternatif dimana heksosa dan pentosa diubah menjadi etanol dievaluasi. Mereka menghasilkan hasil keseluruhan sebesar 314, 306 dan 315 l per metrik ton kering untuk salix, brangkasan jagung dan cemara masing-masing, ini adalah 67,4%, 62,1%, 64,9% dari hasil potensial keseluruhan dari heksosa dan pentosa. Jadi, dibandingkan dengan kasus dasar, hasil absolut (liter etanol / metrik ton bahan baku) meningkat dengan pentosis diubah menjadi etanol; Namun, hasil relatif yaitu (hasil simulasi berkaitan dengan kondisi proses yang diasumsikan) / (hasil teo-retikal) menurun. Hasil ini menunjukkan perlunya trade-off antara, di satu sisi kondisi pra-perawatan yang parah yang mendukung kecernaan selulosa yang tinggi oleh enzim tetapi meningkatkan tingkat inhibitor dan di sisi lain kondisi yang lebih ringan yang mengurangi risiko degradasi gula hemiselulosa dan pembentukan inhibitor tetapi menurunkan daya cerna selulosa.

Penulis mendefinisikan efisiensi energi sebagai rasio antara keluaran energi (etanol + bahan bakar padat) dan masukan energi (bahan baku + kebutuhan daya listrik). Bahan baku, bahan bakar padat (pelet) dan etanol diperkirakan menggunakan nilai kalor (HHV) yang lebih tinggi dan efisiensi pembangkit listrik diperkirakan mencapai 30%. Untuk kasus dasar, penulis menemukan efisiensi energi berikut hanya untuk keluaran etanol: 25% (salix), 25% (brangkasan jagung) dan 31% (cemara). Angka-angka ini meningkat jika terjadi kasus-kasus alternative dan tentunya jika keluarannya juga mempertimbangkan produk sampingan bahan bakar padat. Dalam kasus terakhir, efisiensi energinya berkisar antara 52-53% untuk salix, 55% untuk brangkasan jagung dan 56% untuk cemara.

Evaluasi ekonomi terdiri dari estimasi biaya produksi tahunan termasuk biaya modal tahunan dengan menggunakan suku bunga 7% dan periode depresiasi 15 tahun, serta biaya operasional tahunan. Biayanya dinyatakan dalam US $. Penulis tidak mencantumkan tahun mata uang. Untuk kasus dasar, biaya produksi tahunan (US $) sangat bervariasi, yaitu US $ 0,69 / l ethanol (spruce), 0,86 (brangkasan jagung) dan 0,87 (salix). Untuk kasus alternatif, biayanya menjadi 0,66 (cemara), 0,67 (brangkasan jagung) dan 0,72 (salix).

Wingren dkk. (2008) melakukan evaluasi tekno-ekonomi dari kayu lunak-ke-etanol berbasis SSF, dengan tujuan untuk membandingkan dampak dari berbagai konfigurasi hilir, yaitu setelah SSF, terhadap biaya produksi etanol. Casing dasar terdiri dari potongan kayu cemara yang diubah menjadi etanol. Kadar air dari bahan baku adalah 50% dan komposisi berdasarkan berat kering adalah sebagai berikut: 45,0% glukan, 12,6% mannan, 2,6% galaktan, 7,1% pento-san, 28,1% lignin dan 4,6% gugus asetil, ekstraktif dan Abu. Proses konversi sama seperti di Sassners et al. (2008). Proses hilir terdiri dari distilasi-rektifikasi dan evaporasi. Bubuk tanpa filter termasuk etanol, lignin, ragi dan air yang mengalir dari SSF dipanaskan sebelumnya dan didistribusikan di antara dua kolom distilasi. Distilat kemudian dikirim ke penyearah sementara sisa diproses dalam sentrifugal untuk pemisahan li-quid-solid. Cairan dipekatkan melalui evap-orator. Sirup yang dihasilkan dicampur ke sungai dengan senyawa padat dan dikirim untuk dikeringkan. Bagian dari 85% bahan hasil bahan kering dibakar di dalam boiler untuk menghasilkan steam proses primer sedangkan sisanya di pellet.

Dalam kasus dasar, evaporator terdiri dari lima efek. Konfigurasi alternatif yang dianalisis oleh penulis mencakup opsi berikut: (1) meningkatkan jumlah efek di evapora-tor; (2) mengurangi jumlah stripper dari dua menjadi satu dan mengintegrasikannya dengan

evaporator; (3) menggunakan mechanical vapor recompression (MVR) untuk meningkatkan suhu panas laten dengan meninggalkan efek terakhir dan menggunakannya untuk menggantikan sebagian besar steam primer; MVR membutuhkan energi listrik tambahan; (4) terakhir, metanisasi stillage dan gunakan biogas sebagai bahan bakar steam boiler sementara lumpur yang dihasilkan dibakar dalam insinerator. Evaluasi ekonomi menggunakan pendekatan yang sama seperti dalam Sassners et al. (2008). Suku bunga, bagaimanapun, adalah 6%. Biaya produksi dalam (US $ / l) bervariasi antara 0,546 untuk opsi MVR hingga 0,591 untuk kasus dasar. Kasus penggalian anaerobik mengakibatkan biaya produksi 0,549 (US $ / l). Itu mendekati biaya terendah sebesar 0,546 US $ / l. Mata uang tersebut seharusnya nominal US $.

Dalam proyek REFUEL (2006–2008) yang didanai oleh Komisi Eropa di bawah program Intelligent Energy Europe, beberapa lembaga UE telah menganalisis prospek biofuel dalam hal potensi sumber daya, biaya dan dampak biofuel yang berbeda, termasuk etanol lignoselulosa. Meskipun proyek ini agak terfokus pada biaya dan ketersediaan sumber daya di Uni Eropa, biaya produksi biofuel juga diperhitungkan. Data untuk produksi bioetanol dari bahan selulosa berdasarkan jalur hidrolisis enzimatik diperoleh dari Pusat Penelusuran Energi Belanda (Kuijvenhoven, 2006) dan Institut Copernicus untuk Pembangunan dan Inovasi Berkelanjutan Universitas Utrecht (Hamelinck, 2004). Evaluasi ekonomi (Londo et al., 2008) didasarkan pada € 2002 konstan dan menghasilkan biaya produksi bersih (termasuk penjualan listrik sebagai produk sampingan) sebesar € 0,62 / l pada tahun 2010 (kayu hutan sebagai bahan baku, kapasitas produksi 100.000 ton etanol per tahun), € 0,59 / l pada tahun 2020 (200.000 ton etanol per tahun) dan € 0,50 / l pada tahun 2030 (400.000 ton etanol per tahun), mengingat kurva pembelajaran berdasarkan ekspektasi global produksi dan jumlah tanaman.

2.12.3 Penggerak utama biaya produksi etanol lignoselulosa

Biaya produksi etanol lignoselulosa sensitif terhadap parameter utama seperti jenis, komposisi dan harga bahan baku di tingkat petani, ukuran pabrik etanol, efisiensi konversi, dan tingkat biaya investasi. Beberapa dari faktor-faktor ini diilustrasikan di bagian ini, dalam kerangka kerja yang selaras. Kerangka yang sama tetapi dalam konteks yang berbeda dijelaskan dalam Gnan-sounou et al. (2005) untuk produksi etanol dari ampas tebu sor-ghum manis.

Evaluasi dan analisis biaya produksi bioetanol dilakukan dengan menggunakan model spreadsheet sendiri yang dikembangkan oleh penulis. Model teknologi dan proses didasarkan pada dan mengikuti dengan cermat desain NREL seperti yang dilaporkan dalam Wooley et al. (1999a). Model ini menghitung semua bahan dan keseimbangan energi berdasarkan hasil yang ditentukan pada setiap langkah proses. Biaya operasi dihitung berdasarkan aliran material dan penggunaan energi, ditambah dengan informasi biaya yang tersedia. Tarif yang sesuai digunakan untuk mengukur peralatan, dan biaya peralatan dihitung berdasarkan informasi NREL untuk semua langkah dari penanganan bahan baku dan penyimpanan hingga pembuatan etanol. Faktor skala hukum daya yang dilaporkan oleh NREL digunakan untuk memperkirakan perubahan biaya setiap item peralatan dengan komposisi bahan baku yang bervariasi, kapasitas umpan, hasil, dll. Model dijalankan pada awalnya pada kondisi NREL untuk memastikan bahwa itu benar dan dapat menggandakan hasil dari NREL. Perubahan kemudian dilakukan pada berbagai parameter untuk mencerminkan komposisi stok pakan, hasil panen, dan biaya tertentu yang dipilih. Secara khusus, nilai indeks biaya untuk modal pabrik, bahan kimia dan bahan, dan tenaga kerja diadaptasi menurut US DOE's MYPP 2009, agar sesuai dengan situasi ekonomi saat ini di AS (+ 36% untuk biaya pabrik, + 38% untuk bahan kimia dan material, + 24% untuk tenaga kerja). Indeks aktual tahun 2007 digunakan dalam analisis ini. Semua biaya dinyatakan dalam US $ tahun 2007. Model ekonomi yang diterapkan dalam spreadsheet didasarkan pada salah satu desain proses etanol NREL (Wooley et al., 1999a; Aden et al., 2002). Biaya produksi yang diratakan dievaluasi berdasarkan tingkat diskonto 10%.

Empat pilihan produksi dianalisis, berdasarkan jenis (dan komposisi) bahan baku, termasuk (1) jerami, (2) kayu putih, (3) poplar dan (4) rumput switch. Komposisi setiap bahan baku diambil dari komposisi bahan baku biomassa US DOE dan database properti (US DOE, 2004) dan dirinci dalam Tabel 3.

Sekali lagi, desain proses yang dipertimbangkan dalam kerahasiaan analisis ini mengikuti yang dijelaskan oleh Wooley et al. (1999a). Stok pakan pertama-tama dihancurkan menjadi serpihan sebelum perlakuan awal dengan asam sulfat encer, di mana hemiselulosa dihidrolisis. Hidrolisat yang dihasilkan didetoksifikasi untuk menghilangkan asam serta inhibitor yang dihasilkan selama pra-perawatan. Sebagian hidrolisat yang didetoksifikasi diumpankan ke operasi batch untuk menghasilkan enzim selulase oleh jamur Trichoderma reesei. Sebagian besar hidrolisat yang didetoksifikasi dan limbah dari produksi enzim ditambahkan ke reaktor untuk melepaskan glukosa dari selulosa melalui

hidrolisis enzimatik. Dalam wadah yang sama dan secara bersamaan, organisme memfermentasi gula dari hemiselulosa ditambah glukosa yang dilepaskan dari selulosa menjadi etanol. Operasi ini disebut sebagai SSCF untuk sakarifikasi dan ko-fermentasi simultan (gula C5 dan C6). Bir fermentasi yang mengandung sekitar 5% (vol.) Eth-anol diteruskan ke distilasi di mana ia terkonsentrasi ke sekitar 95% etanol di bagian atas. Saringan molekuler kemudian mengikuti untuk memulihkan etanol tingkat bahan bakar (yaitu min. 99,7% berat menurut undang-undang Eropa). Padatan, yang sebagian besar mengandung lignin dan zat terlarut dari distilasi, dipekatkan dan dibakar untuk menghasilkan uap yang dapat menyediakan semua panas dan listrik untuk proses tersebut dengan sisa listrik yang tersisa untuk diekspor. Air diolah dengan pencernaan anaerobik dan metana yang hasilnya juga dibakar untuk menghasilkan uap. Representasi skematis dari proses lengkap ditunjukkan pada Gambar. 2.

Tabel 3 Analisis proksimat bahan baku (persentase berat, basis basah).

Components	Straw (%)	Eucalyptus (%)	Poplar (%)	Switchgrass (%)
Moisture	15.0	30.0	50.0	50.0
Cellulose	27.7	34.0	21.3	16.8
Hemicellulose	24.9	18.1	28.7	27.6
Xylan	16.3	8.1	9.5	11.1
Arabinan	2.0	0.3	0.4	1.4
Mannan	0.3	0.7	2.0	0.2
Galactan	0.6	0.7	0.1	0.5
Acetate	1.9	3.0	2.3	0.7
Lignin	14.3	19.4	13.8	9.3
Ash	8.7	0.6	0.5	2.9
Other IS	2.1	2.0	0.0	1.2
Other SS	11.0	1.3	0.0	6.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

Etanol dan kemungkinan kelebihan listrik adalah dua produk yang sesuai dengan konfigurasi pabrik yang dipertimbangkan. Konfigurasi yang mungkin lain yang disebutkan di bagian sebelumnya tidak dipertimbangkan dalam ilustrasi ini.

Kapasitas produksi etanol acuan diambil sebanyak 200 juta liter per tahun. Kapasitas pengolahan bervariasi dari 1600 hingga 2000 ton bahan kering (t DM) per hari, sesuai dengan bahan baku. Hasil konversi spesifik dari reaksi pra-hidrolisis dan fermentasi diambil dari Aden et al. (2002).

Biaya produksi bersih etanol dibagi menjadi (1) biaya investasi, (2) biaya operasional tetap (termasuk gaji, overhead umum, asuransi, pajak dan pemeliharaan), (3) biaya operasi variabel (termasuk pembelian bahan habis pakai dan penjualan kelebihan listrik), dan (4) biaya bahan baku. Biaya bahan baku dipisahkan dari biaya operasi variabel karena bagiannya yang besar dari biaya produksi bersih. Etanol dan kemungkinan kelebihan listrik adalah dua produk yang sesuai dengan konfigurasi pabrik yang dipertimbangkan. Konfigurasi yang mungkin lain yang disebutkan di bagian sebelumnya tidak dipertimbangkan dalam ilustrasi ini.

Kapasitas produksi etanol acuan diambil sebanyak 200 juta liter per tahun. Kapasitas pengolahan bervariasi dari 1600 hingga 2000 ton bahan kering (t DM) per hari, sesuai dengan bahan baku. Hasil konversi spesifik dari reaksi pra-hidrolisis dan fermentasi diambil dari Aden et al. (2002). Biaya produksi bersih etanol dibagi menjadi (1) biaya investasi, (2) biaya operasional tetap (termasuk gaji, overhead umum, asuransi, pajak dan pemeliharaan), (3) biaya operasi variabel (termasuk pembelian bahan habis pakai dan penjualan kelebihan listrik), dan (4) biaya bahan baku. Biaya bahan baku dipisahkan dari biaya operasi variabel karena bagiannya yang besar dari biaya produksi bersih.

Biaya bahan baku dibagi menjadi biaya non-transportasi (gerbang pertanian) dan biaya transportasi dan dihitung dari data dalam proyek REFUEL Eropa. Biaya angkut dibagi menjadi biaya bongkar / muat (US $ 0,19 per ton), biaya tetap (US $ 2,57 per ton) dan biaya variabel (US $ 0,10 per ton per km). Biomassa seharusnya dikumpulkan dalam area melingkar di sekitar pabrik etanol dengan faktor ketersediaan 10%. Radius koleksi didefinisikan sebagai radius setengah dari area pengumpulan. Hasil biomassa diambil sebanyak 3,52, 12,60, 5,53 dan 12,99 ton bahan kering (t DM) per hektar per tahun, masing-masing untuk jerami (15% air), kayu putih (30% air), poplar (50% air) dan switchgrass (50% air).

Biaya produksi etanol yang dihitung dengan model spreadsheet diberikan pada Tabel 4. Parameter teknis utama termasuk rincian biaya bahan baku, hasil etanol, produksi dan konsumsi listrik, investasi proyek juga disediakan.

Biaya bahan baku bervariasi dari US $ 53 / t DM (eukaliptus) hingga US $ 123 / t DM (poplar). Berdasarkan per liter, biaya bahan baku bervariasi dari AS $ 0,18 / l etanol (kayu putih) hingga AS $ 0,42 / l etanol (switchgrass). Total investasi proyek bervariasi dari US $ 280 juta (poplar) hingga US $ 310 juta (jerami). Hasil etanol bervariasi dari 290 l / t DM (jerami) sampai 350 l / t DM (poplar). Semua bahan baku kecuali kayu putih menyebabkan kelebihan listrik yaitu produksi melebihi persyaratan proses.

Biaya produksi etanol per liter sebagian besar didominasi oleh bahan baku dan biaya investasi, sedangkan biaya operasi tetap dan variabel memainkan peran kecil. Terlepas dari kasus kayu putih yang tampaknya merupakan bahan baku yang lebih murah, total biaya produksi terdiri dari 50–55% biaya bahan baku, 35–40% biaya investasi dan 10% biaya variabel. Jika hanya biaya non-bahan baku yang diperhitungkan, biaya investasi mewakili rata-rata 75%. Etanol generasi kedua memang lebih berat pada investasi daripada jalur produksi generasi pertama. Kecuali jika bahan baku yang dipilih untuk produksi etanol ternyata merupakan limbah dalam jumlah yang cukup pada jarak yang wajar dari pabrik, biayanya pada basis per liter masih jauh dari dapat diabaikan, meskipun lebih rendah dari pada etanol generasi pertama. Hasil ini menunjukkan pentingnya mengevaluasi dengan benar ketersediaan dan harga bahan baku lignoselulosa untuk produksi etanol.

Sensitivitas biaya produksi sehubungan dengan parameter seperti investasi pabrik, biaya bahan baku, ukuran tanaman dan hasil etha-nol sekarang dievaluasi.

2.12.4 Sensitivitas biaya produksi etanol sehubungan dengan kapasitas produksi

Analisis dilakukan untuk kasus produksi etanol dari jerami. Hasil serupa diperoleh dengan bahan baku lainnya.

Tabel 2.4 Biaya produksi etanol dan parameter produksi sebagai fungsi dari bahan baku.

	Straw	Eucalyptus	Poplar	Switch grass
General data				

Ethanol production capacity	Ml	200	200	200	200
Biomass treatment capacity	t DM/day	1960	1680	1636	1818
Total project investment	Mio US$	309	290	281	296
Feedstock					
Non-transport cost	US$/t DM	97.30	52.81	123.33	118.01
Transport cost	US$/t DM	11.65	9.57	17.06	13.29
Total cost	US$/t DM	108.95	62.38	140.39	131.30
Yield	t DM/ha yr	3.523	12.600	5.530	12.990
Average collection radius	Km	55.7	27.3	40.6	27.9
Availability factor	ha/ha	10%	10%	10%	10%
Process					
Ethanol yield	l/t DM	291.3	339.9	349.0	314.1
Total electricity produced	MWh/yr	54.8	25.9	26.1	39.6
Net electricity consumed	MWh/yr	22.4	31.0	25.3	21.9
Excess electricity	MWh/yr	32.3	0.0	0.8	17.7
Electricity purchased	MWh/yr	0.0	5.1	0.0	0.0
Production cost					
Feedstock cost	US$/l	0.37	0.18	0.40	0.42
Variable operating cost	US$/l	0.02	0.07	0.05	0.03
Fixed operating cost	US$/l	0.05	0.05	0.04	0.05
Investment cost	US$/l	0.29	0.26	0.26	0.27
Total production cost	US$/l	0.73	0.56	0.76	0.77
Total non-feedstock cost	US$/l	0.36	0.38	0.36	0.35

Perhitungan biaya produksi untuk pabrik ethanol dengan kapasitas produksi 50, 100, 200 dan 400 juta liter per tahun (Ml / th). Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.

Pilihan kapasitas produksi berpengaruh tidak hanya pada biaya investasi, tetapi juga pada biaya transportasi bahan baku dan biaya operasi tetap; gaji dan biaya pemeliharaan tergantung pada ukuran pabrik, tetapi tidak secara linier. Berdasarkan hasil pada Gambar 4, semakin besar pabrik ethanol maka semakin rendah biaya produksinya. Dapat dipertimbangkan, karena kontribusi biaya operasi yang relatif rendah terhadap total biaya produksi, maka pengaruh ukuran pabrik terhadap biaya operasi hampir dapat diabaikan. Oleh karena itu, trade-off adalah antara biaya investasi dan biaya transportasi bahan baku. Pada basis per li-tre, semakin besar pabrik etanol, semakin rendah biaya investasi karena skala ekonomi, tetapi semakin besar biaya transportasi bahan baku. Oleh karena itu, ukuran optimal pabrik etanol sangat bergantung pada kondisi regional dan ketersediaan bahan baku. Yang terakhir akan berpengaruh pada biaya transportasi bahan baku, tetapi mungkin juga memiliki beberapa pada biaya non-transportasi bahan baku tergantung pada kondisi. Dalam kondisi yang dijelaskan dalam analisis ini, penggandaan kapasitas produksi (dari 200 menjadi 400 Ml / tahun) menghasilkan pengurangan 10% dari biaya produksi bersih (dari US $ 0,73 / l menjadi US $ 0,67 / l). Penurunan separuh kapasitas produksi (dari 200 menjadi 100 Ml / tahun) menghasilkan kenaikan biaya produksi bersih sebesar 15% (dari US $ 0,73 / l menjadi US $ 0,84 / l).

Pertukaran antara ukuran pabrik dan jarak pengangkutan berdasarkan ukuran pabrik dalam hal biaya produksi mungkin sangat berbeda ketika mempertimbangkan dampak lingkungan dari produksi etanol. Infrastruktur konversi pada umumnya hampir tidak signifikan ketika mengevaluasi keseimbangan energi atau gas rumah kaca (GRK) dari produksi biofuel. Operasi transportasi, bagaimanapun, terutama transportasi biomassa, masih jauh dari dapat diabaikan dalam hal dampak lingkungannya. Oleh karena itu, mungkin juga ada trade-off antara dampak lingkungan dan biaya produksi dalam hal ukuran tanaman, dengan pabrik yang lebih besar menghasilkan biaya produksi yang lebih rendah tetapi dampak lingkungan yang lebih besar karena lebih banyak transportasi.

2.12.5 Sensitivitas biaya produksi etanol terhadap rendemen etanol

Sekali lagi, analisis dilakukan untuk kasus produksi etanol dari jerami. Kapasitas produksi diambil 200 Ml / thn. Biaya produksi dihitung berdasarkan empat set efisiensi konversi yang berbeda, termasuk de-tanda proses etanol NREL (Wooley et al., 1999a;

Aden et al., 2002). Dua set tambahan efisiensi konversi diperhitungkan: satu dengan konversi hanya gula C6 selulosa menjadi etanol dengan efisiensi seperti dalam Aden et al. (2002), disebut sebagai " C6 only '; satu yang sesuai dengan hasil etanol maksimum teoritis, disebut sebagai " Max '. Efisiensi spesifik reaksi yang sesuai dirinci dalam Tabel 5. Hasil etanol yang sesuai adalah 189,2 l / t DM (" C6 saja "), 249,7 l / t DM (" 1999"), 291,3 l / t DM (" 2002 ") dan 340,4 l / t DM (" Max "). Skenario " C6 saja " mengoptimalkan produksi dan penjualan kelebihan listrik, sedangkan " Max 'sesuai dengan produksi maksimum etanol. Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 5.

Berdasarkan hasil pada Gambar 5, semakin tinggi hasil etanol, semakin rendah biaya produksi bersih etanol. Hasil etanol yang lebih tinggi juga menghasilkan keluaran listrik yang lebih rendah. Biaya produksi etanol bervariasi dari US $ 1,06 / l (‘hanya C6”) hingga US $ 0,73 / l (‘‘ 2002 ”), dan bahkan bisa serendah US $ 0,65 / l di bawah skenario‘ 'Maks ”. Peningkatan efisiensi konversi antara 1999 dan 2002 desain proses etanol oleh NREL menghasilkan hasil etanol yang lebih baik (+ 17%) dan biaya produksi bersih berkurang (13%). Biaya produksi bersih sebagian besar tergantung pada harga listrik " terbarukan 'di pasar lokal; US $ 0,02 / kW jam dalam situasi saat ini.

Semua komponen biaya dipengaruhi oleh perubahan hasil etanol, tetapi pada berbagai tingkatan. Hasil etanol yang lebih tinggi menghasilkan pengeluaran bahan baku yang lebih rendah (lebih sedikit bahan baku yang dibutuhkan per liter keluaran etanol), tetapi juga dalam biaya investasi yang lebih rendah (kapasitas pengolahan yang lebih rendah untuk kapasitas produksi tertentu, dan oleh karena itu peralatan yang lebih kecil dan investasi yang lebih rendah), dan biaya operasi tetap yang lebih rendah (dalam porsi yang agak proporsional dengan biaya investasi).

Dalam skenario 'hanya C6' di mana hemiselulosa tidak diubah menjadi etanol, padatan yang tidak diubah dianggap dibakar bersama dengan lignin untuk menghasilkan panas dan listrik. Tergantung pada desain proses, bagaimanapun, hemiselulosa dapat diubah menjadi berbagai produk bernilai tambah. Apa yang dihasilkan dari berbagai komponen biomassa lignoselulosa memiliki pengaruh yang signifikan terhadap ekonomi produksi etanol selulosa, yang kemungkinan juga tergantung pada kondisi lokal.

2.12.6. Sensitivitas biaya produksi etanol sehubungan dengan biaya bahan baku non transportasi

Biaya bahan baku merupakan salah satu komponen terpenting dari biaya produksi etanol. Sensitivitas biaya produksi etanol sehubungan dengan biaya bahan baku dianalisis untuk berbagai nilai biaya bahan baku non-transportasi, dari US $ 25 / t DM sampai US $ 150 / t DM. Analisis kembali dilakukan untuk produksi etanol dari jerami, di fasilitas dengan kapasitas produksi 200 Ml / tahun. Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 6.

Mengingat efisiensi konversi dari Aden et al. (2002), setiap liter etanol membutuhkan jerami 3,43 kg DM. Dengan hipotesis tentang hasil biomassa yaitu 3,52 t DM / ha untuk jerami dan ketersediaan (10% di area melingkar di sekitar pabrik etanol), biaya pengangkutan mencapai hampir US $ 12 / t DM atau US $ 0,04 / l etanol.

Perubahan biaya bahan baku non-transportasi hanya mempengaruhi komponen biaya bahan baku. Tidak ada komponen biaya lainnya yang terpengaruh oleh perubahan tersebut. Dalam kasus bahan baku yang tersedia secara bebas (yaitu satu-satunya biaya adalah biaya pengumpulan), biaya produksi bersih etanol adalah US $ 0,40 / l. Namun karena jumlah bahan baku yang dibutuhkan, kondisi seperti itu jarang muncul. Hasil dari Gambar 6 menunjukkan bahwa total biaya bahan baku (termasuk biaya transportasi) melebihi biaya investasi (berdasarkan per liter) ketika biaya bahan baku non-transportasi melebihi US $ 71 / t DM. Total biaya bahan baku dalam analisis ini (per liter) bervariasi dari US $ 0,13 / l (US $ 25 / t jerami DM) hingga US $ 0,55 / l (US $ 150 / t DM). Biaya rata-rata jerami menurut proyek REFUEL dianggap sebesar US $ 97 / t DM (tidak termasuk transportasi), yang sesuai dengan US $ 0,33 / l (atau US $ 0,37 / l termasuk biaya transportasi). Meskipun sering dianggap bahwa ketersediaan dan biaya rendah bahan baku merupakan salah satu keuntungan utama biofuel generasi kedua, hasil dalam analisis ini menunjukkan bahwa, bahan baku mungkin masih merupakan komponen biaya terbesar dari biaya produksi bersih etanol selulosa, tergantung pada kondisi pasar lokal dan biomassa.

Pengembangan bioenergi yang diharapkan dalam segala bentuk (dari pemanasan hingga tujuan transportasi) dan aplikasi biomassa non-energi kemungkinan akan mengubah gagasan limbah lignoselulosa saat ini. Mungkin ada situasi di mana beberapa fasilitas bersaing untuk mendapatkan biomassa tertentu, yang kemungkinan akan

menaikkan harganya. Oleh karena itu, bahan baku yang murah dan sebagian besar tersedia mungkin seringkali tidak menjadi kenyataan, sekali lagi tergantung pada kondisi lokal.

2.12.7 Sistem manajemen biaya

Evaluasi tekno-ekonomi bioetanol lignoselulosa seharusnya mengikuti salah satu dari tiga jenis sistem manajemen biaya yang tersedia dalam literatur manajemen biaya strategis yaitu Va-lue Engineering (VE), Target Costing (TC) dan Combined Target Costing and Value. Teknik (TC&VE). Masing-masing dijelaskan di bawah ini dengan penekanan pada aplikasinya pada bioetanol lignoselulosa.

2.12.8 Rekayasa Nilai (VE)

Value Engineering (VE) adalah seperangkat teknik yang bertujuan untuk mengurangi biaya produksi suatu produk atau jasa dengan mengidentifikasi peluang pengurangan biaya utama, menghasilkan alternatif perbaikan biaya dan mencari yang terbaik (Ibusuki dan Kaminski, 2007). Dalam VE, setiap fungsi dasar dalam sistem ditentukan dan dianalisis bersama dengan interaksinya. Penggunaan VE dimulai selama Perang Dunia II ketika kekurangan sumber daya memaksa desain yang kreatif dan biaya paling rendah. Saat ini VE digunakan untuk mendesain produk inovatif, meningkatkan daya saing, dan mengakses pasar dengan risiko industri dan ekonomi yang rendah. Dalam kasus etanol lignoselulosa, desain proses, pemodelan dan analisis biaya dimasukkan dalam VE (Wooley et al., 1999b). Analisis pengurangan biaya menentukan tingkat detail desain proses. Pengumpulan data dan lembar alur proses memungkinkan desain yang konsisten dari setiap bagian proses.

Praktik alternatif untuk VE adalah hanya mengandalkan desain yang dibuat oleh konsultan teknik khusus eksternal dengan risiko kehilangan konsistensi keseluruhan yang memerlukan integrasi pengetahuan. Kompleksitas evaluasi tekno-ekonomi dari teknologi yang muncul seperti lignoselulosa-ke-etanol membutuhkan pendekatan pluridisci-plinary yang hanya mampu selama pengembangan alat penilaian morfologi diperhatikan. Beberapa masalah dipertaruhkan di sepanjang rantai proses termasuk pilihan yang sesuai dan pilihan operasi dari bahan baku, pra-perawatan, produksi enzim, sakarifikasi, fermentasi sebagian besar gula, terutama heksosa dan pentosa, integrasi atau tidak dari dua segmen terakhir.

ments, distilasi, valorisasi stillage, dan integrasi energi. Penggunaan unit pengembangan proses (PDU) yang saling melengkapi dan simulator proses yang canggih seperti ASPEN PLUS telah memungkinkan kemajuan yang signifikan selama beberapa dekade terakhir. VE memungkinkan untuk melakukan perkiraan terbaik yang tersedia dan kondisi yang diharapkan dalam waktu dekat yaitu dua tahun ke depan dari jalur etanol lignoselulosa.

Bahan baku yang dipilih sangat bergantung pada ketersediaan dan biaya. Di AS misalnya, dua bahan baku dianggap oleh NREL sebagai kasus dasar, yaitu kayu keras (poplar kuning) dan residu pertanian (tungku jagung), sedangkan di negara hutan Eropa utara, seperti halnya Swedia, kayu lunak (cemara) umumnya dievaluasi. Ada perbedaan yang signifikan antara ketiga bahan baku tersebut yang dapat mempengaruhi desain proses dan biaya produksi etanol. Sebagai contoh, berlawanan dengan pohon poplar kuning, kadar asetat pada brangkasan jagung dan cemara rendah, sehingga menghasilkan langkah detoksifikasi yang lebih murah. Persentase hex-oses dalam pohon cemara juga lebih tinggi, sehingga menyiratkan potensi hasil yang lebih tinggi dalam kondisi efisiensi konversi saat ini. Namun dampak bahan baku yang paling signifikan terhadap biaya produksi etanol adalah biaya bahan baku. Dalam hal ini, asumsi yang dibuat di studi sebelumnya di AS seringkali lebih optimis daripada di studi Eropa.

Meskipun ledakan asam dan uap encer adalah dua proses pra-perawatan yang banyak digunakan dalam penilaian terintegrasi, proses lain sedang dipelajari dan harus mendapat perhatian lebih terutama air panas cair, ledakan serat amonia (AFEX), dan ledakan CO2 yang merupakan lebih menjanjikan untuk memenuhi persyaratan berikut: meningkatkan kemanjuran, mengurangi biaya pra-perawatan, mengurangi penghambat dan produksi zat beracun, dan meningkatkan fleksibilitas penggunaan bahan baku dan mengakhiri penawar harga produk sampingan. Karena tantangan ini, tahap pra-perawatan dianggap sebagai salah satu tahap yang paling berpengaruh untuk mengurangi biaya proses secara keseluruhan.

Bahan baku lignoselulosa dapat langsung disakarifikasi dengan hidrolisis asam. Namun, mendaur ulang asam terbukti mahal. Sakarifikasi enzimatik kemudian menjadi alternatif yang sebagian besar dipelajari dalam makalah yang ditinjau. Hambatan utama sakarifikasi enzimatik adalah biaya selulase. Meskipun telah berkurang secara signifikan selama dekade terakhir, angka tersebut tetap tinggi. Cel-lulases terdiri dari setidaknya tiga jenis enzim: endoglucanase melemahkan struktur biomassa selulosa dengan memotong

komponen selulosa amorf secara acak; exoglucanases menyerang ujung yang terbuka dan menghasilkan unit selobiosa; dan selobiase menghidrolisis selobiosa menjadi glukosa. Trichoderma reesei, jamur mesofilik dan fil-amentous, sering digunakan untuk menghasilkan kompleks selulase. Organisme ini menghasilkan banyak endoglikanase dan eksoglikanase tetapi selobiase lebih rendah. Selanjutnya selulase dihambat oleh selobiosa dan glukosa untuk tingkat konsentrasi tertentu. Selulase dapat diproduksi dengan fermentasi keadaan padat (Pandey et al., 1999) atau lebih biasanya dengan fermentasi terendam (Tolan dan Foody, 1999).

Selain jamur penghasil selulase yang lebih banyak digunakan, bakteri penghasil selulase sedang dipertimbangkan untuk keanekaragaman hayatinya yang juga mengisolasi strain yang dapat bertahan di lingkungan yang keras dan menghasilkan enzim yang stabil bahkan dalam kondisi ekstrim (Maki et al., 2009) . Pilihan lain untuk mengatasi penghambatan produk akhir cel-lulases adalah dengan secara bersamaan memproduksi dan memfermentasi glukosa dalam apa yang disebut sakarifikasi simultan dan reaktor fermen-tation (SSF). Selain potensi peningkatan aktivitas enzim, SSF membagi dua jumlah reaktor, menurunkan biaya investasi dan meningkatkan biaya produksi secara keseluruhan (Wingren et al., 2003). Hambatan utama untuk mengembangkan SSF adalah untuk mengatasi perbedaan antara suhu sakarifikasi dan fermentasi yang optimal. Yang paling menantang dalam cara ini adalah mengintegrasikan empat langkah yaitu produksi enzim, sakarifikasi, dan fermentasi heksosa dan pentosa. CBP proses bio yang terkonsolidasi (Lynd et al., 2005) adalah terobosan teknologi yang diharapkan dapat mengurangi biaya proses secara signifikan. DMC konversi mikroba langsung (Lee, 1997) adalah salah satu perwakilan dari konsep ini.

Penetapan biaya dalam VE terdiri dari perkiraan biaya produksi pabrik etanol skala besar berdasarkan peningkatan pabrik percontohan, teknologi mutakhir, dan penawaran harga oleh penyedia proses. Biaya jangka pendek dan menengah juga diproyeksikan berdasarkan kemajuan teknologi dan kurva pembelajaran. Sebagai contoh, di AS, laporan status teknologi (SOT) biasanya dilanjutkan dengan penetapan biaya berbasis VE. Sementara teknologi yang jatuh tempo dalam jangka pendek dan pendek berkaitan dengan penetapan biaya berbasis VE, teknologi futuris seperti CBP harus dikecualikan karena informasi biaya hampir tidak didasarkan pada data industri yang terkonsolidasi.

2.12.9 Target Costing (TC) dengan atau tanpa VE

Sementara penetapan biaya dalam kerangka VE tetap menjadi pendekatan standar " BIAYA PLUS ', Target Costing (TC) lebih merupakan metode berorientasi pasar yang diterapkan dari tahap desain. Menurut sebagian besar literatur ekonomi produksi (Kato, 1993; Cooper dan Slagmul-der, 1997; Feil et al., 2004; Ibusuki dan Kaminski, 2007), TC berasal dari Jepang di mana ia umum digunakan sejak 1960-an hingga mengelola biaya produksi dan mendapatkan keunggulan daya saing. Namun beberapa penulis menyelidiki adopsi awal TC di negara-negara barat. Wijewardena dan de Zoysa (1999) melakukan analisis komparatif manajemen biaya di Jepang dan Australia dan menemukan bahwa beberapa perusahaan Australia menerapkan TC sebagai metode perencanaan biaya. Dekker dan Smidt (2003) mensurvei penggunaan TC oleh perusahaan Belanda, dan Ellram (2006) menyelidiki praktik TC di AS dan menyoroti implementasi TC yang lebih sering di R&D dan rantai pasokan yang bertentangan dengan pernyataan pekerjaan sebelumnya. Berdasarkan Ellram (1999), kami mendapatkan aplikasi enam langkah TC untuk desain jalur etanol lig-noselulosa

Langkah 1: Identifikasi karakteristik etanol yang diinginkan

Karakteristik etanol lignoselulosa yang diinginkan oleh para pemangku kepentingan tidak hanya terkait dengan sifat fisik dan kimia produk yang ditentukan oleh standar teknis tetapi juga faktor keberlanjutan seperti kinerja lingkungan, sosial dan ekonomi. Karakteristik ini bergantung pada beberapa jenis aktor: otoritas publik menentukan persyaratan keberlanjutan minimum jika mereka menetapkan mandat dan mengembangkan insentif; calon pembeli perantara dapat mempengaruhi karakteristik keberlanjutan di luar tingkat persyaratan minimum; konsumen mungkin menyatakan kesediaan untuk membayar nilai tambahan; penggunaan produk tertentu dapat diprioritaskan oleh konsumen yang menghasilkan nilai-nilai tertentu. Dasar-dasar ini dapat berkembang di masa depan dengan evolusi nilai-nilai masyarakat dan regulasi publik. Dalam artian, perbandingan antara etanol lignoselulosa dan bensin tidak boleh hanya berdasarkan nilai kalor.

Langkah 2: Target harga jual etanol lignoseluljosa

Sehubungan dengan langkah 1, definisi harga ual di masa mendatang tidak langsung. Praktik yang umum dilakukan adalah mempertimbangkan harga jual acuan baik harga pasar bioetanol generasi pertama maupun harga bensin. Jika bioetanol lignoselulosa

dianggap sebagai produk yang berbeda dibandingkan dengan jenis bioetanol generasi pertama tertentu, pertanyaan apakah dapat dipasarkan sebagai produk yang berbeda adalah relevan. Dengan meningkatnya pangsa pasar ethanol maka harganya akan semakin berkorelasi dengan harga bensin yang pada gilirannya bergejolak akibat permintaan / pasokan minyak bumi dan produk olahannya.

Langkah 3: Target biaya etanol lignoselulosa

Setelah tingkat keuntungan yang diinginkan ditentukan oleh manajemen, keseluruhan biaya yang diperbolehkan diperkirakan sebagai harga dikurangi keuntungan. Tingkat keuntungan tergantung pada skema pembiayaan. Untuk evaluasi tekno-ekonomi, sering diasumsikan pembiayaan ekuitas 100% dan tingkat diskonto tertentu yang menghasilkan biaya maksimum yang diperbolehkan mengingat harga yang diasumsikan.

Langkah 4: Target biaya setiap langkah jalur suplai

Berdasarkan informasi yang dikumpulkan dari teknik dan penyedia material dan teknologi potensial, biaya untuk setiap area diperkirakan. Membagi biaya keseluruhan yang diperbolehkan menjadi biaya rinci dari area dan sub-area adalah inti dari pendekatan TC. Setiap detail biaya kemudian menjadi faktor kunci untuk desain, dan negosiasi tagihan material dan peralatan dengan penyedia.

Langkah 5: Kegiatan manajemen biaya

Distribusi biaya keseluruhan yang diperbolehkan di antara area dan sub-area untuk menentukan biaya target memerlukan beberapa aktivitas manajemen biaya agar target cukup kuat. Keterlibatan jangka panjang para pemangku kepentingan, terutama membuat pasokan dapat diandalkan dan pemasok yang setia pada industri etanol adalah salah satunya perhatian dari aktivitas manajemen biaya. Manajemen biaya di berbagai area dan sub-area agar sesuai dengan keseluruhan biaya yang diperbolehkan merupakan bagian integral dari proses TC. VE dapat diintegrasikan dalam langkah ini untuk mendamaikan tunjangan biaya dan target biaya.

Langkah 6: Perbaikan berkelanjutan

Dalam proses RD & D etanol lignoselulosa, informasi dan pengetahuan tersedia seiring waktu. Pengembangan pengetahuan baru dapat meningkatkan efisiensi konversi

dan kemudian mengurangi input proses untuk output yang sama. Struktur pasar yang efisien dari input dan output teknologi, akuntabilitas publik, pengaturan jangka panjang dengan pemasok dan pelanggan potensial, dan desain baru yang efisien rentan untuk mengurangi dan menstabilkan biaya dan dengan demikian mendorong investasi dalam pengembangan etanol lignoselulosa .

2.12.10. Evaluasi ekonomi terkini dari bioetanol lignoselulosa: beberapa keterbatasan

Praktik evaluasi tekno-ekonomi etanol lignoselu-losat saat ini seperti yang muncul dalam makalah ilmiah jarang sepenuhnya sesuai dengan pendekatan TC atau VE. Begitu pula kasus-kasus praktis pabrik etanol komersial masa depan yang secara teoritis TC dan VE dipandang sebagai proses yang berat. Bahkan ketika diterapkan, sistem biaya pengelolaan yang ada menunjukkan beberapa kelemahan dalam kasus etanol lignoselu-losik di mana sumber daya sama pentingnya dengan teknologi dan nilai yang lebih relevan daripada harga pasar.

1. Akuntansi untuk persaingan antara berbagai penggunaan sumber daya

Etanol lignoselulosa sering diperlakukan sebagai produk dari sistem terintegrasi dari produksi bahan baku hingga penggunaan etanol yang dihasilkan. Oleh karena itu, aspek teknis dari rantai pasok lebih diprioritaskan dibandingkan dengan para pelaku di sepanjang jalur tersebut.

Cara penilaian seperti itu mengabaikan potensi persaingan sumber daya. Sebagai pelengkap VE, penelitian tentang Value Resources harus dilakukan untuk mengidentifikasi penggunaan utama yang akan bersaing dengan etanol lignoselulosa untuk mendapatkan sumber daya dan bagaimana pasar mereka akan berkembang.

2. Nilai sumber daya lignoselulosa

Dalam jangka menengah hingga panjang, sumber daya lignoselulosa dapat digunakan untuk produksi energi tetapi juga untuk bahan kimia dan bahan. Persaingan untuk sumber daya berkaitan dengan berbagai teknologi konversi termasuk penggunaan energi dan non-energi. Menggunakan MARKAL, Gielien et al. (2001) mempelajari penilaian optimal penggunaan bio-massa di Eropa Barat untuk mengurangi gas rumah kaca, dengan membandingkan produksi energi dengan aplikasi material. Mereka menyimpulkan bahwa substitusi utama bahan baku fosil akan terjadi dalam bahan bakar

transportasi, petrokimia, dan pembangkit listrik. Meskipun pendekatan ini terutama menghasilkan skenario global yang bergantung pada spesifikasi fungsi tujuan dan batasannya, persaingan antar aplikasi biomassa akan menentukan biaya pengiriman bahan baku biomassa. Dalam kasus yang dibatasi biomassa, menghadapi beberapa peluang penjualan dengan tingkat kemauan membayar yang berbeda, produsen bahan baku lignoselulosa akan menjual sesuai dengan keuntungan maksimum yang diharapkan berdasarkan biaya peluang. Jadi, untuk penggunaan tertentu, katakanlah etanol lignoselulosa, biaya pengadaan biomassa tidak hanya bergantung pada biaya kegiatan biomassa tetapi juga pada kesediaan komparatif untuk membayar oleh pesaing pembelian massal.

3. Nilai etanol lignoselulosa dan produk sampingan

Dalam program biomassa AS, nilai et-anol lignoselulosa diperkirakan 65% dari harga pasar bensin. Pilihan pemodelan seperti itu dapat diterima selama bioetanol seharusnya digunakan sebagai etanol murni atau dalam tingkat pencampuran yang tinggi dengan bensin dan memberikan karakteristik seperti pengurangan emisi GRK, pembaharuan, tidak adanya persaingan dengan makanan dan pakan dan kurangnya langsung dan tidak langsung Dampak penggunaan lahan tidak diperhitungkan baik oleh pasar maupun oleh otoritas publik. Kesadaran penuh akan karakteristik tersebut oleh pelanggan menyiratkan kesediaan yang lebih tinggi untuk membayar etanol lignoselulosa berkelanjutan dibandingkan dengan etanol lain yang kurang berkelanjutan. Otoritas publik juga dapat menggunakan instrumen kebijakan khusus seperti feed-in tariff untuk menstabilkan nilai referensi etanol lignoselulosa berkelanjutan dan mendorong investasi. Masalah nilai etanol lignoselulosa dapat digeneralisasikan dengan produk sampingan ketika pasar berbasis fosil sudah mapan. Produk sampingan dengan nilai tambah yang tinggi berkontribusi pada daya saing bioetanol.

4. Nilai produk antara seperti monosakarida

Bergantung pada pasar yang ada, nilai produk antara seperti monosakarida dapat diperkirakan berdasarkan kemauan untuk membayar berbagai produk alternatif potensial. Nilai itu disebut harga bayangan produk antara (Gnansou-nou et al., 2005). Estimasi harga

bayangan memungkinkan evaluasi kesediaan produsen untuk menjual etanol lignoselulosa dan kesediaannya untuk membayar bahan baku.

5. Evaluasi ekonomi berdasarkan rantai nilai

Etanol lignoselulosa berkelanjutan adalah produk spesifik, yang nilainya harus diperkirakan secara memadai. Mengingat non-integrasi pengiriman bahan baku, konversi ke etanol, distribusi dan segmen penggunaan, rantai pasokan harus dievaluasi menggunakan pendekatan berbasis nilai tukar. Proyeksi harga pasar saat ini tidak sesuai mempertimbangkan dengan cakap karakteristik khas etanol lignoselulosa berkelanjutan. Penerapan praktis dari pendekatan berbasis nilai, bagaimanapun, perlu mempertimbangkan lingkungan spesifik dari pabrik etanol.