

**TWO-STAGE MICROWAVE/CHEMICAL PRETREATMENT PROCESS OF  
*MISCANTHUS SINENSIS* FOR MONOMERIC SUGAR PRODUCTION**

Panutchakorn Boonmanumsin

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University


2011

I28374873

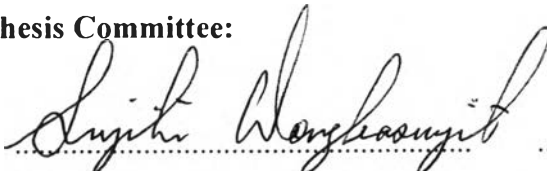
**Thesis Title:** Two-Stage Microwave/Chemical Pretreatment Process of  
Miscanthus Sinensis for Monomeric Sugar Production  
**By:** Panutchakorn Boonmanumsin  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai  
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

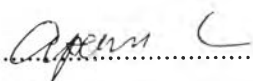
---

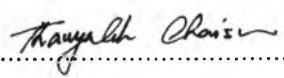
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

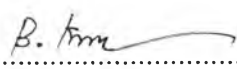
**Thesis Committee:**

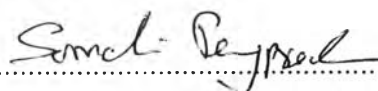
  
.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

  
.....  
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)

  
.....  
(Prof. Sumaeth Chavadej)

  
.....  
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

  
.....  
(Assoc. Prof. Somchai Pengprecha)

## บทคัดย่อ

พนัษกร บุญมานำสิน : กระบวนการบำบัดสองขั้นตอนของพืชมิสแคนทัส ซิเนนซิสด้วยรังสีไมโครเวฟและสารเคมีเพื่อการผลิตน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (Two-Stage Microwave/Chemical Pretreatment Process of *Miscanthus Sinensis* for Monomeric Sugar Production) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 52 หน้า

กระบวนการบำบัดสองขั้นตอน เริ่มจากแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ตามด้วยกรดฟอสฟอริก ถูกใช้ในการศึกษาโดยผ่านการให้รังสีไมโครเวฟ เพื่อกำจัดลิกนินและผลิตน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวจากพืชมิสแคนทัส ซิเนนซิส จากจังหวัดฉะเชิงเทรา ซึ่งทำการศึกษาถึงผลจากปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อผลผลิตน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการบำบัดด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และกรดฟอสฟอริกคือ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่อัตราส่วนของเหลวต่อของแข็ง 15:1 อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที และ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของกรดฟอสฟอริก ที่อัตราส่วนของเหลวต่อของแข็ง 15:1 อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ตามลำดับ ปริมาณน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวทั้งหมดที่ได้รับจากการผ่านกระบวนการบำบัดที่สภาวะเหมาะสมคือ 2.9, 62.3, และ 71.6 กรัมต่อ 100 กรัมของชีวมวล เมื่อผ่านกระบวนการแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์, กรดฟอสฟอริก และ ระบบกระบวนการบำบัดสองขั้นตอน ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเคมีทั้งก่อนและหลังกระบวนการบำบัดของพืชมิสแคนทัส ซิเนนซิส ศึกษาโดยใช้วิธีฟูเรียรทรานสฟอร์มสเปกโตรสโกปี

## ABSTRACT

5272017063: Polymer Science Program

Panutchakorn Boonmanumsin: Two-Stage Microwave/Chemical Pretreatment Process of *Miscanthus Sinensis* for Monomeric Sugar Production.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof.

Apanee Luengnaruemitchai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

52 pp.

Keywords: *Miscanthus Sinensis*/ Microwave irradiation/ Two-stage pretreatment

A two-stage biomass pretreatment process — a combination of ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) and phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pretreatments — is experimentally studied via microwave hydrothermal treatment to remove lignin and to produce monomeric sugars from *Miscanthus Sinensis* grown in Cha-Chueng-Sao province, Thailand. Effects of factors affecting the sugar yield are investigated. The results indicate that the optimal conditions, for the  $\text{NH}_4\text{OH}$  pretreatment, are found to be 1.0% (w/v)  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 15:1 liquid-to-solid ratio (LSR) at 120 °C temperature for 15 min pretreatment time; and for the  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pretreatment, 3.0% (w/v)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 15:1 LSR at 140 °C for 30 min. Total monomeric sugar yields obtained are 2.9, 62.3, and 71.6 g/100g biomass for the  $\text{NH}_4\text{OH}$ , the  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , the two-stage pretreatments, respectively. The structural change of the pretreated miscanthus is elucidated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Committee, Ph. D. Students, all of my friends, and staffs for their kind assistance, creative suggestion, and encouragement. I had enjoyable time working with all of them. The acknowledgments would not be complete without saying how much I appreciate the warm support I have received from my family.

Finally, this thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>21</b>
3.1 Materials	21
3.2 Equipment	21
3.2.1 Microwave Solvent Extraction Lab Station	21
3.2.2 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	21
3.3 Methodology	22
3.3.1 Dilute Ammonium Hydroxide Pretreatment	22
3.3.2 Dilute Acid Pretreatment	22
3.3.3 Two-Stage Pretreatment	22
3.3.4 Chemical Composition Analysis	23
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>25</b>
4.1 Optimization of Microwave-assisted Alkali Pretreatment	24
4.1.1 Effect of Time and Temperature	24
4.1.2 Effect of Alkali Concentration	27

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.1.3 Effect of Liquid-to-Solid Ratio (LSR)	28
4.2 Optimization of Microwave-assisted Acid Pretreatment	30
4.2.1 Effect of Time and Temperature	30
4.2.2 Effect of Acid Concentration	33
4.2.3 Effect of Liquid-to-Solid Ratio	35
4.3 Comparison of Dilute-acids	36
4.4 Two-stage Pretreatment	38
4.5 Effect of Pretreatment on Chemical Composition	39
4.6 FT-IR Analysis	40
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>43</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>48</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>52</b>

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Composition of some agricultural lignocellulosic biomass	3
2.2 Assignment of characteristic absorption bands of <i>Miscanthus</i>	13
4.1 Monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i> hydrolyzed with 0.5 % (w/v) NH <sub>4</sub> OH using 15:1 LSR under different times and temperatures	26
4.2 Monomeric sugar yields of NH <sub>4</sub> OH-pretreated <i>Miscanthus Sinensis</i> using 15:1 LSR at 120 °C for 15 min with different NH <sub>4</sub> OH concentrations	28
4.3 Monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i> using 1.0 % (w/v) NH <sub>4</sub> OH at 120 °C for 15 min with different LSRs	29
4.4 Monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i> hydrolyzed, using 0.5 % (w/v) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 15:1 LSR under different times and temperatures	31
4.5 Monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i> pretreated with different H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrations using 15:1 LSR at 140 °C for 30 min	34
4.6 Monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i> using 3.0 % (w/v) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at 140 °C for 30 min with different LSRs	35
4.7 Monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i> pretreated with 3.0 % (w/v) of different dilute acids using 15:1 LSR at 140 °C for 30 min	37
4.8 The effect of pretreatment processes on the release of monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i>	38
4.9 Chemical composition of the residues after pretreatment for three microwave/chemical pretreatment processes	39



**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Illustration of a cellulose chain.	4
2.2	SEM micrograph of cellulose fibrils from <i>Miscanthus Sinensis</i> .	5
2.3	Chemical structures of sugar components of hemicelluloses.	6
2.4	Schematic structure of corn fiber heteroxylan.	7
2.5	Model for corn fiber cell walls.	7
2.6	Lignin building blocks.	8
2.7	Chemical structure of lignin.	9
2.8	Schematic of goals of pretreatment on lignocellulosic material.	11
2.9	SEM micrograph and FTIR spectrum of raw <i>Miscanthus</i> .	13
2.10	(A) SEM micrograph, (B) FTIR spectrum of raw <i>Miscanthus</i> , (C) FTIR spectrum of <i>Miscanthus</i> pretreated by 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (200 °C, 8 min).	14
2.11	Main degradation products occurring during hydrolysis.	18
2.12	Thirteen different phenolic compounds from lignin degradation.	20

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1	The main components of <i>Miscanthus Sinensis</i> hydrolysate using 0.5 % (w/v) $\text{NH}_4\text{OH}$ , 15:1 LSR, and different times and temperatures.	27
4.2	Effect of $\text{NH}_4\text{OH}$ concentration on the release of monomeric sugars of $\text{NH}_4\text{OH}$ -pretreated <i>Miscanthus Sinensis</i> using 15:1 LSR at 120 °C for 15 min.	28
4.3	Effect of LSR on the release of the monomeric sugars of $\text{NH}_4\text{OH}$ -pretreated <i>Miscanthus Sinensis</i> .	30
4.4	The main components of <i>Miscanthus Sinensis</i> hydrolysate using 0.5 % (w/v) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15:1 LSR, and different times and temperatures.	32
4.5	Comparison of the total yields of monomeric sugars using 0.5 % (w/v) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15:1 LSR, and different times and temperatures.	33
4.6	Effect of $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentration on the release of monomeric sugars of $\text{H}_2\text{SO}_4$ -pretreated <i>Miscanthus Sinensis</i> using 15:1 LSR at 140 °C for 30 min.	34
4.7	Effect of LSR on the release of monomeric sugars of $\text{H}_2\text{SO}_4$ -pretreated <i>Miscanthus Sinensis</i> .	36
4.8	The effect of different types of dilute acid on the release of monomeric sugar of <i>Miscanthus Sinensis</i> .	37
4.9	The effect of pretreatment processes on the release of monomeric sugar yields of <i>Miscanthus Sinensis</i> .	38
4.10	FTIR spectrum of (A) raw <i>Miscanthus</i> , (B) alkali-pretreated <i>Miscanthus</i> , (C) acid-pretreated <i>Miscanthus</i> , and (D) Two-stage pretreated <i>Miscanthus</i> .	40