

# Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

## Institut für Chemie

**Fachgebiet:** Chemistry

Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

Ihr Name: Ayeshe Moazezbarabadi

(e-mail: ) ayeshe.moazezbarabadi@catalysis.de

**Titel Ihrer Arbeit:** CO<sub>2</sub> capture using Amino Acid-based ionic liquids and subsequent hydrogenation to Formate and Methanol

### Deutsche Zusammenfassung:

Diese Dissertation beinhaltet Untersuchungen von aminosäurebasierten ionischen Flüssigkeiten (AAILs) als innovative und nachhaltige Alternativen zu traditionellen aminbasierten Systemen zur Kohlendioxidabscheidung und -umwandlung, wobei die dringende Notwendigkeit zur Minderung des Klimawandels und zur Erreichung der Kohlenstoffneutralität adressiert wird. Da der CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre weiterhin steigt und die globale Erwärmung vorantreibt, ist die Entwicklung von Technologien, die die CO<sub>2</sub>-Abscheidung, insbesondere auch aus verdünnten Quellen wie der Luft, mit der Umwandlung in wertvolle Chemikalien verbinden, von entscheidender Bedeutung für die Erreichung einer Kohlenstoff-Kreislaufwirtschaft. Im Gegensatz zu herkömmlichen Aminen, die flüchtig, energieintensiv und umweltproblematisch sind, bieten aminosäurebasierte ILs einzigartige Vorteile wie nahezu keine Flüchtigkeit, hohe thermische Stabilität und anpassbare Eigenschaften, die sie zu idealen Kandidaten für CO<sub>2</sub>-Abscheidungs- und katalytische Umwandlungsprozesse machen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden eine Reihe von alkylammonium- und imidazolium-basierten ILs, die verschiedene Aminosäuren als Gegenionen enthalten, synthetisiert und auf ihre CO<sub>2</sub>-Bindungskapazität hin untersucht. Unter diesen zeigte Tetrabutylammonium L-Argininat (TBA-Arg) eine außergewöhnlich hohe CO<sub>2</sub>-Absorption mit einer Kapazität von bis zu 1,94 mmol CO<sub>2</sub> pro mmol Absorber. Das gebundene CO<sub>2</sub> wurde dann effizient zu Formiat hydriert, wobei der kommerziell verfügbare Ru-MACHO-BH-Katalysator verwendet wurde und eine Umsatzzahl (TON) von 959 unter optimierten Bedingungen erreicht wurde. Das System zeigte ausgezeichnete Skalierbarkeit und Katalysatorwiederverwendbarkeit und behielt eine hohe Aktivität über fünf aufeinanderfolgende Zyklen hinweg bei, mit einer Gesamt-TON von 12.741. Besonders wichtig war, dass das System auch effektiv CO<sub>2</sub> direkt aus der Luft absorbierte und eine TON von 305 für die Formiatproduktion erzielte, was sein Potenzial für Anwendungen in der direkten Absorption von CO<sub>2</sub> aus der Luft (Direct Air Capture, DAC) unterstreicht. Diese Ergebnisse verdeutlichen das Potenzial von aminosäurebasierten ILs als effektive und nachhaltige Alternativen zu aminbasierten Systemen für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Umwandlung, selbst aus Quellen mit niedriger Konzentration.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen konzentrierte sich der zweite Teil der Forschung auf die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol, einem wertvollen chemischen Rohstoff und Brennstoff. Durch Modifikation der Reaktionsbedingungen wurden mit der Kombination von TBA-Arg mit dem Ru-MACHO-BH-Katalysator signifikante Methanol-Ausbeuten erzielt, mit einer TON von bis zu 700. Eine systematische Optimierung der Reaktionsparameter, einschließlich Temperatur, Lösungsmittel und CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Druck, zeigte, dass das TBA-Arg-IL einen effizienten Hydrierungsweg fördert, der zur Methanolbildung führt.

Insgesamt zeigt diese Dissertation das Potenzial von aminosäurebasierten ILs als nachhaltige Alternative zu Aminen in der CO<sub>2</sub>-Wertschöpfung und bietet einen grünen und effizienten Ansatz zur Minderung von Kohlenstoffemissionen bei gleichzeitigem Erzeugen wertvoller Chemikalien. Die Fähigkeit, CO<sub>2</sub> aus der Luft zu absorbieren und in nützliche Produkte umzuwandeln, erhöht die Relevanz des Systems zur Bekämpfung des

Klimawandels. Die Ergebnisse tragen zur Entwicklung integrierter CO<sub>2</sub>-Abscheidungs- und Umwandlungstechnologien bei und ebnen den Weg für eine Kohlenstoff-Kreislaufwirtschaft, wodurch die Bemühungen um eine nachhaltigere Zukunft vorangetrieben werden.

### **Englisch Zusammenfassung:**

This thesis presents an exploration of amino acid-based ionic liquids (AAILs) as innovative and sustainable alternatives to traditional amine-based systems for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and conversion, addressing the urgent need for climate change mitigation and carbon neutrality. As CO<sub>2</sub> levels continue to rise, driving global warming, the development of technologies that integrate CO<sub>2</sub> capture, even from dilute sources such as air, with its conversion into valuable chemicals is essential for achieving a circular carbon economy. Unlike conventional amines, which are volatile, energy-intensive, and environmentally problematic, amino acid-based ILs offer unique advantages such as negligible volatility, high thermal stability, and tunable properties, making them ideal candidates for CO<sub>2</sub> capture and catalytic conversion processes.

In the first part of this work, a series of alkyl ammonium and imidazolium-based ILs, incorporating various amino acids as counter ions, were synthesized and evaluated for their CO<sub>2</sub> capture capacity. Among these, tetrabutylammonium L-argininate (TBA-Arg) demonstrated exceptional CO<sub>2</sub> absorption, with a capacity of up to 1.94 mmol CO<sub>2</sub> per mmol of absorbent. The captured CO<sub>2</sub> was then efficiently hydrogenated to formate using the commercially available Ru-MACHO-BH catalyst, achieving a turnover number (TON) of 959 under optimized conditions. The system exhibited excellent scalability and catalyst reusability, maintaining high activity over five consecutive runs with an overall TON of 12,741. Importantly, the system was also effective in capturing CO<sub>2</sub> directly from air, achieving a TON of 305 for formate production, demonstrating its potential for direct air capture (DAC) applications. These results highlight the potential of amino acid-based ILs as effective and sustainable alternatives to amine-based systems for CO<sub>2</sub> capture and conversion, even from low-concentration sources.

Building on these findings, the second part of the research focused on the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol, a valuable chemical feedstock and fuel. By modifying the reaction conditions, the combination of TBA-Arg with the Ru-MACHO-BH catalyst led to significant yields of methanol, with a TON of up to 700. Optimization of reaction parameters, including temperature, solvent, and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pressure, revealed that the TBA-Arg IL promotes an efficient hydrogenation pathway leading to methanol formation.

Overall, this thesis demonstrates the potential of amino acid-based ILs as sustainable alternatives to amines in CO<sub>2</sub> valorization, offering a green and efficient approach to mitigating carbon emissions while producing valuable chemicals. The ability to capture CO<sub>2</sub> from air and convert it into useful products further enhances the system's relevance for addressing climate change. The findings contribute to the development of integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion technologies, paving the way for a circular carbon economy and advancing efforts toward a more sustainable future.