

Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeitsprüfung von Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) -Systemen - Herausforderungen und vorläufige Ergebnisse

M. Markiewicz ^{* a}, YQ Zhang ^a, A. Bösmann ^b, N. Brückner ^b, J. Thöming ^a, P. Wasserscheid ^b und S. Stolte ^{ac}

^a UFT - Zentrum für Umweltforschung und -technik, Universität Bremen, Leobener Straße, D-28359 Bremen, Deutschland. E-Mail: martam@uni-bremen.de

^b Institut für Chemische Reaktionstechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg, Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen,

^c Abteilung für Umweltanalytik, Fakultät für Chemie, Universität Gdańsk, Ul. Sobieskiego 18, 80-952 Danzig, Polen

Erhalten am 7. November 2014, Akzeptiert am 4. Februar 2015

Erstveröffentlichung am 4. Februar 2015

Flüssige organische Wasserstofftransportsysteme (LOHC-Systeme) bieten eine sehr attraktive Möglichkeit zum Speichern und Transportieren von Wasserstoff. Dieses technische Merkmal ist äußerst wünschenswert, um eine instationäre Energieerzeugung aus erneuerbaren Energien mit der Vision eines nachhaltigen, CO₂-freien, Wasserstoff-basierten Energiesystems zu verbinden. LOHCs können bei zyklischen katalytischen Hydrierungs- und Dehydrierungsprozessen mit beträchtlichen Mengen Wasserstoff be- und entladen werden. Da ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften dem Diesel sehr ähnlich sind, kann die heutige Infrastruktur für flüssige Kraftstoffe für ihre Handhabung verwendet werden, was den schrittweisen Übergang vom heutigen fossilen System zu einem CO₂ erheblich erleichtert Emissionsfreie Energieversorgung für stationäre und mobile Anwendungen. Für eine breitere

Anwendung dieser Flüssigkeiten müssen jedoch neben ihrer technischen Leistung auch deren potenzielle Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit untersucht werden. Dieses Papier stellt den ersten Bericht über das toxikologische Profil einiger potenzieller LOHC-Strukturen vor. Darüber hinaus wird die Wichtigkeit einer frühzeitigen Integration der Gefährdungsbeurteilung in die Technologieentwicklung dokumentiert und es wird für den spezifischen Fall von LOHC-Strukturen der Bedarf zusätzlicher Forschung aufgezeigt, um einige Herausforderungen bei der Gefährdungsbeurteilung dieser Flüssigkeiten zu überwinden.

Breiteren Kontext

Aufgrund des zunehmenden Umweltbewusstseins versuchen viele Länder, ihre Volkswirtschaften für ein kohlenstoffarmes Wachstum zu optimieren, das auf erneuerbare Energiequellen abzielt. Um diese Quellen voll auszuschöpfen, ist jedoch eine grundlegende Änderung unserer Energieversorgung erforderlich. Wasserstoff gilt als einer der wichtigsten Akteure in zukünftigen Energiesystemen, insbesondere für mobile Anwendungen. Die Speicherung ist jedoch eine technologische Herausforderung. LOHC-Systeme (Liquid Organic Hydrogen Carrier) bieten eine sehr attraktive Möglichkeit, Wasserstoff zu speichern und zu transportieren, der eine instationäre Energieerzeugung aus erneuerbaren Energien mit der Vision eines nachhaltigen CO_2 -verbindet-freies wasserstoffbasiertes Energiesystem. LOHCs können bei zyklischen katalytischen Hydrierungs- und Dehydrierungsprozessen mit beträchtlichen Mengen Wasserstoff be- und entladen werden. Da ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften denen von Diesel sehr ähnlich sind, kann die heutige Infrastruktur für flüssige Kraftstoffe für ihre Handhabung verwendet werden, was den schrittweisen Übergang vom heutigen fossilen System zu einer CO_2 -Emissionsfreien Energieversorgung sowohl für stationäre als auch für stationäre Energie erheblich erleichtert mobile Anwendungen. Für eine breitere Anwendung dieser Flüssigkeiten müssen jedoch neben ihrer technischen Leistung auch deren potenzielle Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit untersucht werden.

Einführung

Moderne Gesellschaften sind auf eine stabile und zuverlässige Energieversorgung angewiesen. ^{1,2} Aufgrund des zunehmenden Umweltbewusstseins versuchen viele Länder, ihre Volkswirtschaften für ein kohlenstoffarmes Wachstum zu optimieren, *dh* ein Wachstum, das ohne einen starken Anstieg der

CO₂-Emissionen erfolgt, z. B. ohne die Verbrennung zusätzlicher fossiler Brennstoffe. Mit der *Roadmap 2050* hat sich die Europäische Union derzeit neue langfristige Ziele in der Energiepolitik gesetzt, darunter eine Verringerung der inländischen CO₂-Emissionen um 80% .³ Um diese Ziele zu erreichen, ist eine grundlegende Änderung unseres Energiesystems erforderlich.

Die Menge an Energie, die aus erneuerbaren Quellen wie Sonne, Wind und Wasserkraft gewonnen werden kann, ist extrem hoch. Sie kann den weltweiten Energiebedarf über hundertmal decken, mit dem enormen Vorteil, unerschöpflich zu sein.^{4,5} Energie aus diesen erneuerbaren Quellen hat viele sozioökonomische Vorteile gegenüber fossilen Brennstoffen oder aus Atomenergie: (a) null oder sehr geringe variable Erzeugungskosten; (b) geringere Auswirkungen auf die Umwelt, da mit der Stromerzeugung nahezu keine Emissionen und keine Abfallproduktion verbunden sind; (c) Anwendbarkeit für die dezentrale Stromerzeugung.⁴

Es sind jedoch noch einige große technische Herausforderungen zu bewältigen, bevor der vollständige Übergang zu einem auf erneuerbaren Energien basierenden Energiesystem erfolgreich sein kann:

- Die Produktion der meisten erneuerbaren Energien ist geografisch begrenzt, abhängig von unvorhersehbaren Witterungsbedingungen und zeitweisen Unterbrechungen. Obwohl an praktisch jedem Ort der Erde nachhaltige Energie erzeugt werden kann, genügt diese normalerweise nicht der räumlich-zeitlichen Nachfrage.^{5,6}

- Energiesysteme mit einem hohen Anteil an Wind- oder Sonnenenergie sind durch Zeitperioden gekennzeichnet, in denen die Überproduktion von Energie aus erneuerbaren Quellen sehr niedrige oder negative Aktienenergiepreise verursacht.⁷⁻⁹

- Erneuerbare Energien werden derzeit vorwiegend zur Versorgung von stationären Verbrauchern genutzt, zu denen sie *über* das Stromnetz transportiert werden. Ihre Verwendung in mobilen Anwendungen, obwohl sie intensiv erforscht und sicherlich sehr relevant sind, ist ¹⁰⁻¹² noch weit weniger fortgeschritten.

Wasserstoff gilt in zukünftigen Energiesystemen als Hauptakteur, insbesondere für mobile Anwendungen, da er ein sauberer Kraftstoff mit sehr hoher gravimetrischer Energiedichte (120 MJ kg⁻¹) ist. Seine gravimetrische Energiedichte ist dreimal höher als die von Benzin und anderen flüssigen Brennstoffen.^{4,13} Darüber hinaus haben wasserstoffbetriebene Autos, die eine Brennstoffzelle verwenden, Wirkungsgrade der Energieumwandlung von 50–

60%, viel höher als heutige Autos, die fossile Brennstoffe verwenden, und einen Verbrennungsmotor, bei dem maximale Wirkungsgrade von etwa 25% angegeben sind. ^{8,14,15} Um Wasserstoff als Kraftstoff für Fahrzeuge zu verwenden, ist ein [Bordspeichersystem](#) erforderlich, das geeignete Mengen Wasserstoff enthält. Beachten Sie, dass ein Fahrzeug mittlerer Größe zwischen 0,8 und 1 kg H₂ benötigt pro 100 km. Das Wasserstoffspeichersystem sollte leicht, kompakt und sicher sein. Darüber hinaus sollte das System eine dynamische Wasserstofffreisetzung auf Abruf und eine schnelle H₂-Füllung des Speichersystems ermöglichen, ohne dass eine spezielle oder neue Infrastruktur erforderlich ist.

Angesichts dieser sehr hohen Anforderungen ist es wichtig zu erwähnen, dass der Einsatz von Wasserstoff in zukünftigen Energiesystemen bei weitem nicht auf den Einsatz in PKW und LKW beschränkt ist. Viele andere mobile (z. B. Gabelstapler), transportable (z. B. tragbare Elektronik) und stationäre Anwendungen (autonome Energiesysteme, Backup-Systeme) werden diskutiert und stoßen auf großes kommerzielles Interesse. Neben dem Einsatz von Wasserstoff in Brennstoffzellen bleibt die Möglichkeit bestehen, Wasserstoff in einem Verbrennungsmotor zu verbrennen. Die Verwendung von Magerwasserstoffgemischen bei nicht zu hohen Temperaturen (um die Bildung von NO_x zu beeinträchtigen) kann auch zu nachhaltigeren Energieprozessen bei etwas niedrigeren Investitionskosten und höherer technischer Robustheit führen.

Während die gravimetrische Energiespeicherdichte von Wasserstoff ausgezeichnet ist, leidet die volumetrische Speicherdichte an der sehr niedrigen H₂-Dichte. Unter Umgebungsbedingungen enthält ein Liter gasförmiger Wasserstoff nur 10,8 kJ Energie. Selbst bei sehr hohen Drücken (70 MPa H₂, "Compressed Gaseous Hydrogen" oder CGH₂) oder in flüssigem Zustand, der Temperaturen unter 20 K erfordert ("Liquid Hydrogen" oder LH₂), ist die volumetrische Energiedichte von Wasserstoff gering. Flüssiger Wasserstoff hat eine Dichte von 71,2 kg m⁻³, was zu einer Energiespeicherkapazität unter diesen sehr schwierigen Bedingungen von 8,3 MJ L⁻¹ führt. Dies ist um den Faktor 4 niedriger als die volumetrische Speicherdichte typischer Kraftstoffe unter Umgebungsbedingungen. Es ist zu beachten, dass die Kompression von Wasserstoff und insbesondere die Kühlung von Wasserstoff energieintensive und kostenintensive Vorgänge sind und dass Wasserstoffverluste durch Diffusion (Hochdruckspeicher) oder durch Verdampfen (kryogener Wasserstoffspeicher) zu relevanten Wasserstoff- / Energieverlusten führen können. Unter den heutigen technologisch realisierbaren Bedingungen werden für die Speicherung von CGH₂ rund 15% der gespeicherten Energie verwendet, um eine Kompression von 70 MPa und LH₂ bis zu 30% für die

Verflüssigung zu erreichen (basierend auf einem niedrigeren Heizwert von H_2 von 120 MJ kg^{-1}).¹⁶ Andere Nachteile ergeben sich aus zeitaufwändigen Be- und Entladevorgängen (hauptsächlich für LH2) und dem Bedarf an spezifischen Infrastrukturen.¹⁷

Bislang wurden mehrere technische Optionen vorgeschlagen, um Wasserstoff wirtschaftlicher und effizienter zu lagern und zu transportieren. Dazu gehören zum Beispiel physikalische Sorption an Materialien mit großer Oberfläche (z. B. nanostrukturierte Materialien wie Aktivkohle) oder chemische Adsorption an Feststoffen, die zu festen Hydridmaterialien führen.^{12,14,18} Bei der Verwendung von Hydriden besteht immer ein Kompromiss zwischen Speicherfähigkeit und Wasserstoffdesorptionstemperatur. Durch die jüngste Entwicklung, insbesondere bei dotierten Alanaten, wurden diese Materialien jedoch den aktuellen Anforderungen der Wasserstofftechnologie näher gebracht.^{19,20} Diese Lösungen haben jedoch eine Reihe schwerwiegender Nachteile in Bezug auf ihre Praktikabilität: Abgesehen von der begrenzten Wasserstofftragfähigkeit und den zeitaufwändigen Lade- / Entladeprozeduren mit dem erheblichen Wärmeerzeugungs- / Wärmebedarf ist die Handhabung von Feststoffen für die Lagerung und den Transport unpraktisch größere Energiemengen.

Die katalytische Hydrierung von wasserstoffarmen Molekülen bietet eine weitere Möglichkeit, Energie in Form von Wasserstoff zu speichern und zu transportieren. Stickstoff kann zu Ammoniak hydriert werden,²¹ CO_2 kann entweder zu Ameisensäure,²² Methan,²³ Methanol,²⁴ oder Fischer-Tropsch-Produkten hydriert werden.²⁵ Jedoch sind alle diese Optionen eines gemeinsam haben, verwenden sie gasförmige Stoffe, die als Energie-lean - Moleküle und als Folge davon erfordern sie die Isolierung von CO_2 oder N_2 aus Luft oder Abgasströmen in geeigneter Qualität und Menge für den Wasserstoffspeicherungsprozess und sie setzen während der Dehydrierungsreaktion anstelle von reinem Wasserstoff Gemische aus Wasserstoff und dem wasserstoffarmen Gas frei.

Dieser wichtige Nachteil wird umgangen, wenn organische Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck als wasserstoffarme Verbindungen verwendet werden, für die der Name "Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC)" bekannt ist. Ausgehend von Pionierarbeit in den 1990er Jahren, späteren Patenten von Pez, Scott, Copper und Cheng von Air Products^{26,27} und kontinuierlicher intensiver Forschung in den letzten Jahren haben sich²⁸ LOHC-Systeme zu einer vielversprechenden Technologie für die Speicherung und den Transport von Wasserstoff entwickelt. LOHC-Systeme werden durch Paare organischer

Verbindungen gebildet, wobei das wasserstoffarme System typischerweise eine aromatische oder heteroaromatische Verbindung ist, während das andere wasserstoffreiche typischerweise eine alicyclische oder heterocyclische Verbindung ist. ^{26,29-32} LOHCs werden analog zu katalytischen Hydrierungsreaktionen der chemischen Industrie in großem Umfang mit Wasserstoff beladen. Typische Reaktionsbedingungen für die exotherme LOHC-Hydrierung sind Wasserstoffdrücke von 1 bis 5 MPa und Temperaturen von 373 bis 523 K. Typische Hydrierungskatalysatoren sind Ni- oder Ru-Oxid-Träger, die in Suspensionsphasen-Tankreaktoren oder Rieselbett-Hydrieranlagen eingesetzt werden. ^{33,34} Typische Reaktionsbedingungen für die endotherme LOHC-Dehydrierung sind Wasserstoffdrücke von 1 bis 0,5 MPa und Temperaturen von 423 bis 673 K. Typische Dehydrierungskatalysatoren sind Pt- oder Pd-Oxid-Träger, die in Suspensionsphasentanks oder Rohrreaktoren eingesetzt werden. ^{35,36}

Im Rahmen der Speicherung und des Transports von erneuerbaren Energieäquivalenten wird überschüssige erneuerbare elektrische Energie durch Elektrolyse in Hochdruckwasserstoff umgewandelt (typische H₂-Drücke von Elektrolyseuren betragen 1 bis 5 MPa), und dieser wird direkt zur Hydrierung des Wasserstoffmangels verwendet Form des LOHC. Das mit Wasserstoff beladene LOHC kann als flüssige Transportform von Wasserstoff angesehen werden, die in der heutigen Infrastruktur für flüssige Kraftstoffe (Pipelines, Öltanker und Tankstellen) gehandhabt werden kann. ³⁷ Somit ermöglichen LOHCs eine langzeitige Energiespeicherung bei Umgebungstemperatur und -druck ohne wesentliche Verluste. Bei Energie- oder Wasserstoffbedarf wird das wasserstoffreiche LOHC-Molekül auf die Dehydrierungstemperatur erhitzt und mit dem Dehydrierungskatalysator in Kontakt gebracht. Dem Reaktor wird weitere Wärme zugeführt, um der endothermen Natur der Dehydrierungsreaktion Rechnung zu tragen. Die wasserstoffarme Form des LOHC-Systems wird durch einfache Kondensation aus dem Dehydrierreaktor zusammen mit sehr reinem Wasserstoff isoliert. Die wasserstoffarme LOHC-Verbindung wird für den nächsten Ladezyklus gespeichert oder mit billiger und verfügbarer regenerativer Energie an einen Ort transportiert. Abbildung 1 zeigt die Lagerung und den Transport von erneuerbaren Energien mit LOHC-Systemen.

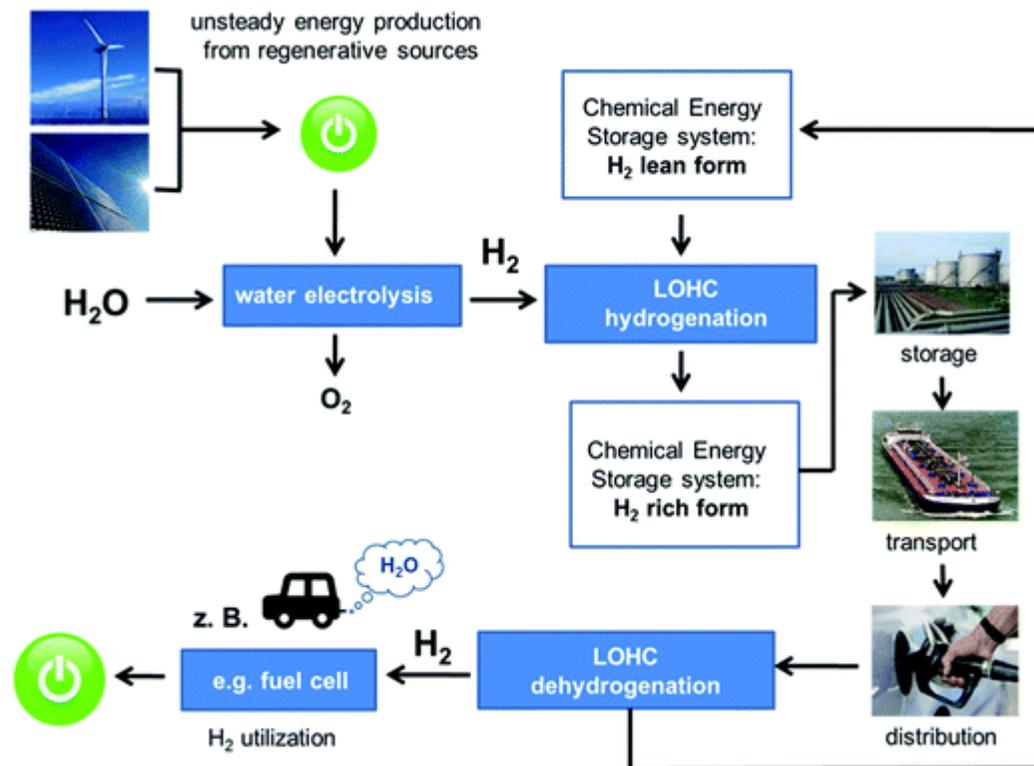


Abb. 1 Schematische Darstellung der Lagerung und des Transports regenerativer Energieäquivalente mithilfe von Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) -Systemen (Wiedergabe mit Genehmigung aus [Lit. 38](#) , Copyright American Chemical Society).

Zunächst wurden eine oder zwei sechsgliedrige Ringverbindungen wie Benzol, Toluol, Naphthalin, Biphenyl und ihre entsprechenden hydrierten Äquivalente Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin (Dodecahydronaphthalin) und Bicyclohexyl als LOHC-Systeme vorgeschlagen ([2](#)).³⁹⁻⁴¹ Diese Verbindungen haben Speicherkapazitäten zwischen 6 und 7 Gew.-% H₂ und können unter relativ milden Bedingungen hydriert werden.³¹ Einige dieser Verbindungen sind jedoch zu toxisch (z. B. Benzol) oder zu flüchtig (Benzol / Cyclohexan, Toluol / Methylcyclohexan), um zumindest bisher eine größere praktische Relevanz zu haben.^{26,40,42} In jüngerer Zeit wurden Thiophen-, Quinaldin- und Carbazolderivate auch als LOHC-Systeme empfohlen, da die

Anwesenheit eines Heteroatoms die Wärme der Hydrierung / Dehydrierung verringert und somit die Dehydrierung bei milderen Temperaturen ermöglicht. ^{43,44} Insbesondere hat *N*- Ethylcarbazol (NEC) / Perhydro- *N*- ethylcarbazol (H₁₂-NEC) aufgrund seiner relativ hohen H₂-Speicherkapazität (5,8 Gew .-% H₂) als LOHC-System großes Interesse gefunden. und seine guten Dehydrierungsmerkmale bei 453–533 K (Umgebungsdruck, heterogener Pd- oder Pt-Katalysator). ^{26,30,37} Die wasserstoffarme Form NEC ist ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 341 K. Dies ist viel niedriger als der Schmelzpunkt von Carbazol (Fp. = 518 K), aber immer noch nicht ideal. Die solide Beschaffenheit der vollständig dehydrierten Moleküle verkompliziert die technische Verwendung dieses LOHC-Systems, da entweder der Tank auf 343 K erhitzt werden muss oder der Dehydrierungsgrad auf *ca.* 15 ° C begrenzt sein muss. 90% für die Mischung von vollständig und teilweise dehydrierten Substanzen, um flüssig zu bleiben. Dies reduziert jedoch die effektive Wasserstoffkapazität auf etwa 5,2 Gew .-%. Es besteht auch ein Risiko für die NEC-Dealkylierung bei Temperaturen über 533 K. Obwohl diese Bedingungen über den normalen Dehydrierungsbedingungen liegen, schränken sie immer noch den Betrieb der Wasserstofffreisetzungsreaktion bei sehr hohen Temperaturniveaus ein und sind daher viel schneller, was den Einsatz kleinerer Reaktoren erlaubt. ³⁸

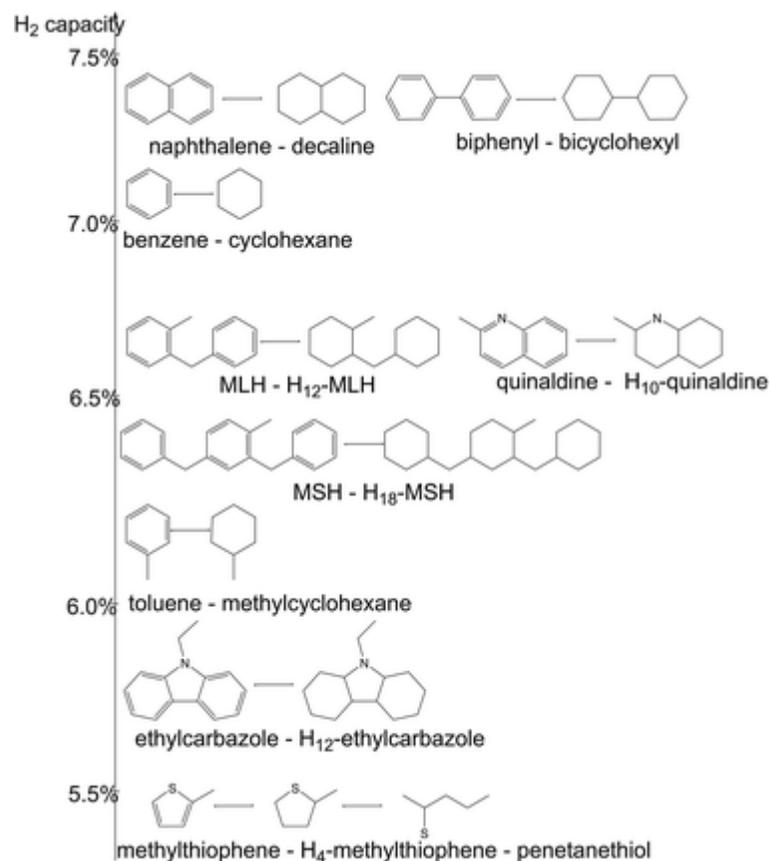


Abb. 2 Beispiele für LOHC-Systeme (H₂-arme und H₂-reiche Formen) und ihre gravimetrische Wasserstofftragfähigkeit.

Kürzlich wurden auch isomere Gemische aus Perhydrobenzyltoluol und Perhydrodibenzyltoluol als LOHCs vorgeschlagen.³⁸ Die wasserstoffarme Form dieser LOHC-Systeme, Benzyltoluol und Dibenzyltoluol, sind leicht verfügbar und werden als Wärmeträgeröle technisch in Form ihrer Isomergemische eingesetzt. Typische Markennamen dieser Substanzen sind Marlotherm LH (MLH, *dh* Gemisch aus Benzyltoluolen) oder Marlotherm SH (MSH, *dh* Gemisch aus Dibenzyltoluolen). Die Dehydrierung der jeweiligen wasserstoffbeladenen Gemische H₁₂-MLH und H₁₈-MSH erfordert höhere Temperaturen als die Dehydrierung von H₁₂-NEC (553–633 K für H₁₈-MSH vs. 453–533 K für H₁₂-NEC). Das MSH / H₁₈-MSH-System bietet jedoch

niedrige Schmelzpunkte aller relevanten Gemische und Spezies (<243 K), eine hohe Wasserstoffkapazität (6,2 Gew.-% H₂), eine hervorragende technische Verfügbarkeit und eine große Anzahl verfügbarer Daten bezüglich thermischer Eigenschaften Stabilität und Wärmeübertragungseigenschaften. ²⁸

Alle genannten Verbindungen können zweifellos Wasserstoff speichern. Unter Berücksichtigung aller möglichen strukturellen Variationen von LOHC-Molekülen, der enormen Dimension potenzieller LOHC-Anwendungen im Energiesystem und der mit der Implementierung der LOHC-Technologie verbundenen Kosten kann sich die Industrie jedoch nur leisten eine sehr begrenzte Anzahl der vielversprechendsten LOHC-Kandidaten im vollen kommerziellen Maßstab. Daher werden derzeit intensive Untersuchungen durchgeführt, um die potentiellen Strukturen auf die aussichtsreichsten Kandidaten zu beschränken.

Bei der Auswahl des aussichtsreichsten LOHC-Systems müssen neben technologischen und wirtschaftlichen Aspekten auch Sicherheits- und Umweltkriterien berücksichtigt werden. Die Gefährdungsbeurteilung sollte in den frühen Forschungs- und Entwicklungsstadien durchgeführt werden - von Lösungen am Ende des Rohres (die sich auf Umweltprobleme beziehen, nachdem sie sich manifestiert haben) zu einem proaktiven Umweltschutz -, um die Gefährdungen aller beteiligten Chemikalien vorwegzunehmen und zu bewerten. Dieser Ansatz könnte die Chance eröffnen, Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen auf solche LOHC-Systeme mit reduziertem Gefährdungspotenzial und höherer Eigensicherheit zu konzentrieren. Unabhängig davon, welche der hunderten möglichen LOHC-Strukturen letztendlich auf den Markt kommen wird, wird es in großen Mengen gehandhabt, verarbeitet, gelagert und transportiert. ca. 7,2 MJ an thermischer Energie, die in Form von freisetzbarem Wasserstoff gespeichert ist. Für mögliche zukünftige mobile Anwendungen der Technologie müsste ein Auto zwischen 12 und 20 Liter LOHC-Material pro 100 km Reichweite entwässern. Sollen diese Technologien Märkte in einer erweiterten Weise durchdringen, werden LOHC Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen werden Chemikalien (HPVC), die mit möglichen Freisetzung in die Biosphäre von der Öffentlichkeit weltweit eingesetzt werden, beispielsweise während des Tankens, über Leckagen oder versehentliches Verschütten. In den letzten Jahrzehnten hat die umfangreiche Herstellung, Verwendung und Freisetzung von künstlichen Chemikalien zu ernsthaften Umweltproblemen geführt und die Öffentlichkeit auf die Gefahren aufmerksam gemacht, die von chemischen Substanzen und Technologien im Allgemeinen ausgehen. Daher unterliegen insbesondere HPVC strengen Gesundheits- und Umweltvorschriften wie der EU-Verordnung REACH

(Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe). Generell ist die öffentliche Meinung und Akzeptanz bei der Implementierung neuer Technologien von größter Bedeutung - wie die Kontroverse um das Risiko des hydraulischen Frakturs derzeit zeigt.⁴⁵

Daher soll in diesem Dokument ein Ansatz zur frühzeitigen Integration der Gefährdungsbeurteilung in die Entwicklung der LOHC-Technologie aufgezeigt werden. Erste Daten geben Hinweise auf mögliche Gefahren für einige potenzielle LOHC-Strukturen. Wichtiger ist, dass wir den Forschungsbedarf und die Herausforderungen angehen müssen, die bei der Bewertung der Umweltauswirkungen von LOHC-Systemen zu bewältigen sind. Hiermit hoffen wir, weitere Forschungen auf diesem wichtigen Gebiet zu fördern, die dazu beitragen werden, die Auswahl der LOHC aus technologischen, wirtschaftlichen und ökologischen Gründen zu erleichtern, um die Grundlage für eine breite öffentliche Akzeptanz dieser vielversprechenden Wasserstoffspeicher- und -transporttechnologie mit Potenzial zu schaffen zu einem CO₂-freien Energiesystem.

Kurze Einführung in die Risikobewertung

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt müssen Chemikalien, die in Mengen von mehr als 1 Tonne pro Jahr in die Europäische Union importiert oder importiert werden, REACH unterliegen. REACH erfordert je nach Produktionsvolumen unterschiedliche Informationen über Identität, physikalisch-chemische Eigenschaften, Toxizität bei Säugetieren, Ökotoxizität, Umweltverhalten (einschließlich biotischem und abiotischem Abbau), Herstellung und Anwendungen, die zur Bewertung des mit Chemikalien verbundenen Risikos verwendet werden. Bei der Risikobewertung gibt es zwei wichtige Bausteine: Gefahr und Freisetzung / Exposition. In einfachen Worten: Die Risikobewertung basiert auf der Ermittlung schädlicher Auswirkungen, die von der chemischen Substanz ausgehen können (Gefahr), und der Wahrscheinlichkeit, dass diese Auswirkungen auftreten, auf der Grundlage der voraussichtlichen Freisetzung (Exposition). [Abb. 3](#) zeigt ein vereinfachtes Schema zur Bewertung von Chemikalien.

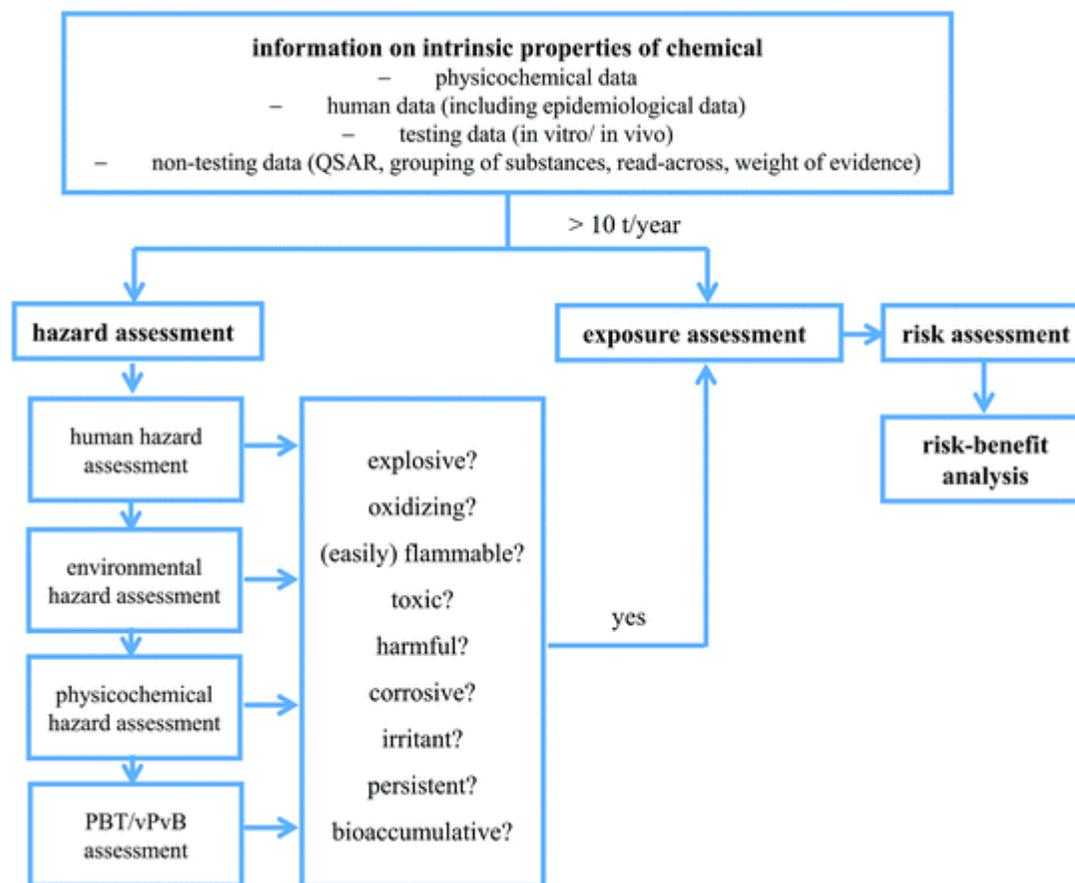


Abb. 3 Vereinfachtes Flussdiagramm für die Risikobewertung der Chemikalie.

Damit eine Chemikalie als umweltverträglich eingestuft werden kann, sollte sie biologisch abbaubar, nicht toxisch und nicht akkumulierbar sein, sodass sichergestellt werden kann, dass sie bei ihrer Freisetzung schnell zu nicht schädlichen Produkten zerfällt und nicht in der Umwelt verbleibt Kompartimente einschließlich lebender Organismen. Um diese Erklärung zu ermöglichen, muss zumindest sichergestellt sein, dass der Stoff keine persistenten,

bioakkumulativen, toxischen / sehr persistenten, sehr bioakkumulativen, toxischen (PBT / vPvBT) oder krebserzeugenden mutagenen Reproduktionstoxiker (CMR) Kriterien und wirkt nicht als endokriner Disruptor, da dies besonders bedenkliche Substanzen sind.

Bei der Einschätzung des mit Chemikalien verbundenen Risikos sind wir am häufigsten an Auswirkungen auf Mensch und Umwelt interessiert. Da es nicht möglich ist, die Wirkung der fraglichen Chemikalien direkt auf den Menschen sowie unter allen relevanten Umweltbedingungen zu testen, muss eine Art Modell oder Annäherung erstellt werden. Je weiter dieses Modell vom Thema des Interesses entfernt ist, desto mehr Unsicherheit trägt es mit sich. Daher ist die Bestimmung der Risiken, die mit Chemikalien verbunden sind, immer von Unsicherheiten geprägt, die hauptsächlich auf die Schwierigkeit zurückzuführen sind, von Modellversuchsergebnissen auf reale Probanden zu extrapolieren. Beachten Sie, dass die Bewertung bekannter Schadstoffe Das „schmutzige Dutzend“ (zwölf Chemikalien, die 2001 von der Stockholmer Convention der Vereinten Nationen als besonders persistente organische Schadstoffe anerkannt wurden) ist einfacher, da historische oder epidemiologische Daten für diese Verbindungen zusammen mit einer Vielzahl von unter verschiedenen verschiedenen Modelltests durchgeführten Tests vorliegen Bedingungen. Die Risikobewertung von „neuen Chemikalien“, die regelmäßig in der Umwelt entdeckt wurden oder werden, ist herausfordernd. Es sind keine historischen Daten und oft nur begrenzte Modelltestdaten verfügbar, und die Bewertung muss von vorne beginnen. ^{zB} numerische Modelle (Quantitative Structure-Activity Relationship QSAR), die - obwohl sehr nützlich - zu einer größeren Unsicherheit führen. Die von den QSARs erzielten Ergebnisse können als Indikatoren oder Richtlinien dienen, müssen jedoch überprüft werden.

Besondere Herausforderungen bei der Bewertung von Risiken, die mit LOHC-Systemen verbunden sind

Das Ziel z. B. des ökotoxikologischen Tests mit Modellorganismen besteht darin, den Unsicherheitsfaktor bei der Risikobewertung durch die Angabe von Gefahren, möglichen Wirkungsweisen und Organismen, die für die Wirkung der untersuchten Chemikalie besonders anfällig sein könnten, zu reduzieren.

Obwohl einige potenzielle LOHC-Chemikalien, die in der Literatur vorgeschlagen werden, relativ häufige organische Verbindungen sind, ist die Menge an Daten, die für ihre Risiko- / Schicksalsbewertung erforderlich sind, knapp. Es besteht ein starker Bedarf nicht nur an grundlegenden ökotoxikologischen

Parametern, sondern auch an Informationen, die so einfach sind wie die Löslichkeit in Wasser oder der Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient. Da die meisten bisher vorgeschlagenen LOHC-Strukturen organische, ungeladene Chemikalien sind, sind sie irgendwie flüchtig (mit einer technischen Tendenz zur Verwendung von Vertretern mit relativ niedrigem Dampfdruck, um eine leichte Wasserstoff / LOHC-Trennung zu ermöglichen), sie haben eine Affinität zu organischen Phasen (*dh* organischen Stoffen) , biologische Membranen *usw.*) und ihre Löslichkeit in Wasser wird irgendwie eingeschränkt sein.

(1) Zur strukturellen Variabilität. Einige Chemikalien werden als technische Gemische aus mehreren bis zu hunderten verschiedenen Verbindungen mit verschiedenen Verunreinigungen verwendet. Das beste Beispiel sind Kraftstoffe auf Rohölbasis. Dies ist - auf einer viel geringeren strukturellen Komplexität - auch für die kürzlich veröffentlichten LOHC-Systeme, die Isomerengemische von *zB* Dibenzyltoluolen verwenden, der Fall . Die Anwesenheit verschiedener Regioisomere im Dibenzyltoluol-Gemisch verringert den Schmelzpunkt stark (bis zu 239 K für das wasserstoffarme Gemisch), erschwert jedoch die toxikologische Bewertung des Gemisches, insbesondere in Kombination mit der extrem geringen Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen ([4](#)). Es ist möglich, dass einige der Strukturformen wesentlich höhere Auswirkungen auf die Umwelt / Gesundheit haben als die anderen. Glücklicherweise ändert sich das Isomerengemisch aufgrund des konstanten großtechnischen Produktionsprozesses aus kleinen Bausteinen nicht signifikant von Charge zu Charge. Dies macht das Problem der strukturellen Variabilität einfacher zu handhaben als *beispielsweise* bei Kraftstoffen auf Erdölbasis, bei denen bekannt ist, dass Rohöl aus verschiedenen Quellen zu sehr unterschiedlichen strukturellen Zusammensetzungen des Kraftstoffs führt.

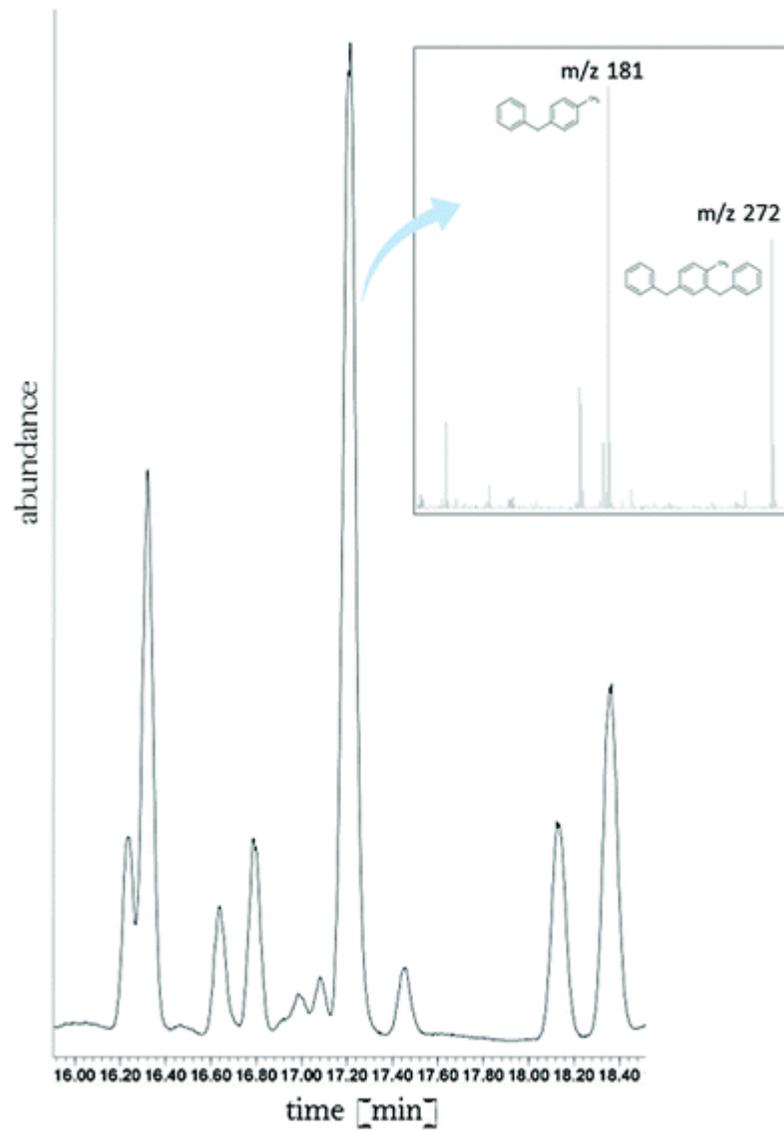
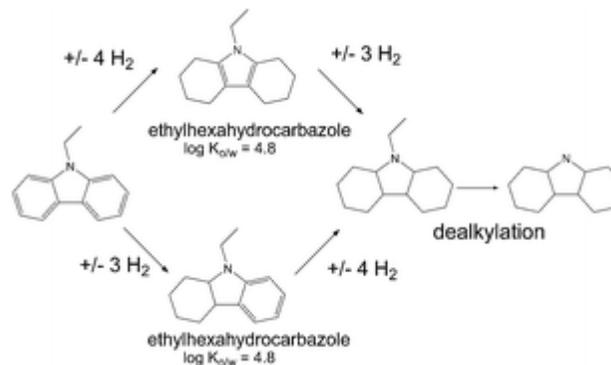


Fig. 4 GC / MS-Spektrum einer kommerziellen Mischung von Dibenzyltoluolen, die als Wärmeträgeröl unter kommerziellen

Handelsnamen vermarktet werden, z. B. Marlotherm SH; Das Spektrum wurde im Total Ion Current (TIC) -Modus erhalten und zeigt beispielhaft das Molekülion m/z 272 und das Basision m/z 181.

In allen zukünftigen Szenarien der LOHC-Anwendung wird erwartet, dass die LOHC-Moleküle in technischen Mengen und technischen Qualitäten hergestellt werden. Dies bedeutet, dass die LOHC-Systeme auch einige Mengen an Verunreinigungen enthalten. Abgesehen von Verunreinigungen im Ausgangsmaterial enthalten die arbeitenden LOHC-Systeme je nach Beladungsgrad des Wasserstoffs immer ein Gemisch aus hydrierten, teilweise hydrierten und wasserstoffarmen Verbindungen.

Beispielsweise ergab unsere erste Untersuchung des LOHC-Systems NEC / H₁₂-NEC, dass Octahydro-Verbindungen in teilweise dehydrierten Gemischen dominieren, aber auch geringe Mengen der Hexahydro-Form vorhanden sind (5). Es ist erwähnenswert, dass die physikochemischen Eigenschaften dieser beiden Formen ziemlich unterschiedlich sind. Beispielsweise ist das $K_{o/w}$ von Octahydro- *N*- ethylcarbazol ungefähr eine Größenordnung niedriger als $K_{o/w}$ von Hexahydro- *N*-ethylcarbazol. Obwohl die meisten gemeldeten LOHC-Systeme unter Betriebsbedingungen eine sehr hohe Stabilität aufweisen, deutet die Tatsache, dass sie viele Male in Wasserstoff-Lade- und Entladezyklen recycelt werden sollen, darauf hin, dass ein gewisser Grad an Zerfall oder Alterung zu erwarten ist. Dieser Effekt kann durch katalytische Dehydrierung unter sehr harten Temperaturbedingungen (> 543 K) für das NEC / H₁₂-NEC-System simuliert werden und führt zur NEC-Dealkylierung zu Carbazol. Die Eigenschaften all dieser unterschiedlichen Strukturen im LOHC-System können sehr unterschiedlich sein. Daher sollten sie alle als separate Einheiten oder Gemische bewertet werden, bevor diese Systeme in großem Umfang eingesetzt werden.



5 Hydrierungs- / Dehydrierungszyklus von *N*- Ethylcarbazol (NEC) zu Perhydro- *N*- ethylcarbazol (H₁₂-NEC) durch die beiden Zwischenprodukte Octahydro- *N*- ethylcarbazol (dominant) und Hexahydro- *N*- ethylcarbazol (Nebenprodukt); Auf der rechten Seite ist Carbazol das Produkt einer unerwünschten Dealkylierung, die während der katalytischen Dehydrierung unter sehr harten Temperaturbedingungen (> 543 K) beobachtet werden kann.

(2) Löslichkeit und Partitionierung. Aus der (öko) toxikologischen Testperspektive ist es schwierig, mit Substanzen, die eine geringe Wasserlöslichkeit und einen hohen Octanol-Verteilungskoeffizienten aufweisen, experimentell besonders schwer zu begegnen. Der Hauptgrund dafür ist die Unfähigkeit, über den gesamten Testzeitraum eine konstante Konzentration aufrechtzuerhalten. Wenn die Wasserlöslichkeit nicht bekannt ist, ist es unmöglich, die Testlösung durch direktes Wägen herzustellen. Selbst wenn die Löslichkeit in reinem Wasser bekannt ist, kann diese Information nur als Hinweis auf eine reale wässrige Umgebung herangezogen werden, zumindest sind einige anorganische Salze vorhanden, die die Löslichkeit beeinflussen (verringern). Selbstverständlich ist die Herstellung von Testlösungen mit maximaler Sättigung möglich, indem entweder die Generatorsäulenmethode [46 verwendet wird](#) oder durch "Laden" von zweiphasigen Systemen. In diesen Fällen ist jedoch zu erwarten, dass ein Teil der Testverbindung (abhängig vom verwendeten Material) auf dem Testgefäß adsorbiert wird, was zu einer Abnahme der realen Konzentration führt und zu einer unbekanntem bioverfügbaren Konzentration führt. [47](#)

Aufgrund dieser Komplikationen ist es erforderlich, in Tests mit schwer wasserlöslichen Verbindungen die tatsächliche Konzentration zu bestätigen, die im toxikologischen Test verfügbar war. Dies erfordert sehr oft und vor allem bei einigen der vorgeschlagenen LOHC-Strukturen eine ausgefeilte Analytik,

da die nominalen Konzentrationen im Test im Bereich von $\mu\text{g L}^{-1}$ bis ng L^{-1} liegen können (vorhergesagte Wasserlöslichkeit von H_{18} -MSH liegt in ng L^{-1} (Bereich ⁴⁸) und wird durch Sorption noch niedriger. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mediums können Größenunterschiede erwartet werden, wie unsere Ergebnisse mit dem NEC / H_{12} -NEC-System zeigen, wobei unterschiedliche Kontaktzeiten und unterschiedliche biologische Assays verwendet werden (Fig. 6).

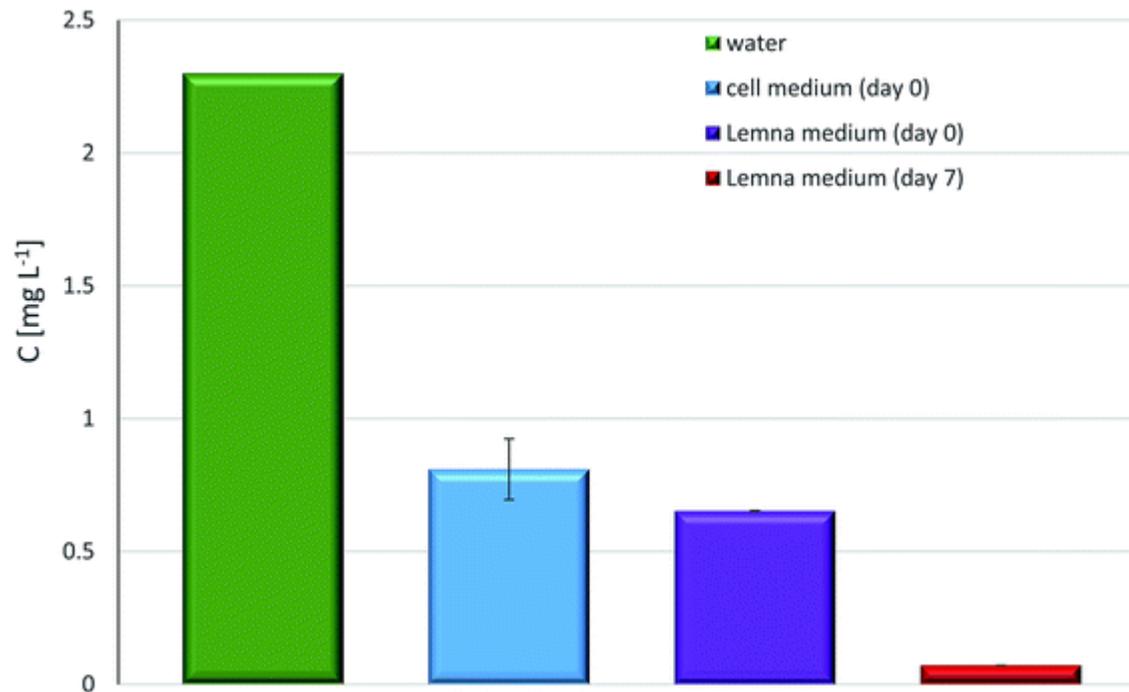


Abb. 6 Variabilität der Konzentration von *N*-Ethylcarbazol in verschiedenen wässrigen Testmedien: Wasserlöslichkeit (geschätzt aus Fragmenten), experimentell gemessene Löslichkeit in *Lemna minor* (Entengrütze) - Testmedium zu Beginn und am Ende des Tests, Medium, das für die Zytotoxizität verwendet wird Prüfung mit Ratten-Leukämiezelllinien, die 1% DMSO als Hilfslösungsmittel enthalten.

Die Verteilung der Umwelt sollte zu Beginn der Gefährdungsbeurteilung berücksichtigt werden, da sie die möglichen Freisetzung - und Expositionswege definiert. Substanzen, die gut wasserlöslich und nicht flüchtig sind, z. B. anorganische Salze, werden überwiegend mit Wasserströmen freigesetzt und bleiben weitgehend gelöst. Ihr Hauptexpositionsweg wird *über* Wasser und in gewissem Maße durch Ernährung erfolgen. Substanzen, die schlecht wasserlöslich sind, z. B. neutrale organische Verbindungen wie LOHCs, können mit Wasserströmen freigesetzt werden, danach werden sie höchstwahrscheinlich eine Art Senke (z. B. Sedimente) finden und adsorbiert werden, was ihre Bioverfügbarkeit beeinträchtigen kann. Ihre Hauptbelichtung erfolgt *über* Ernährung und Exposition *über* Wasser sind von begrenzter Bedeutung. Die Berücksichtigung der Verteilung ist daher für die Auswahl der aussagekräftigsten Tests und der realistischsten Expositionswege von Bedeutung.

Der wichtigste Expositionsweg bei akuten aquatischen Toxizitätstests ist die passive Diffusion durch Integumentum. Daher kann nur der Anteil der Testverbindungen, der wirklich in Wasser gelöst ist, die toxische Wirkung auf diese Weise ausüben.⁴⁹ Auf der anderen Seite höher $K_{o/w}$ zu höherer Affinität an hydrophobe Phasen, einschließlich biologischen Membranen, und impliziert höhere Toxizität. Viele potentielle LOHCs können aufgrund von Vorhersagen als schwer wasserlöslich eingestuft werden, da für die meisten von ihnen grundlegende physikochemische Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit oder $K_{o/w}$ fehlen.

In extremen Fällen kann die Wasserlöslichkeit so niedrig sein, dass die höchste Konzentration, die in Wasser / Medium erhalten werden kann, zu niedrig ist, um akute toxische Wirkungen zu beobachten, sodass keine vollständige Dosis-Wirkungs-Kurve erhalten und abgeleitet werden kann ein halb maximaler effektiver Konzentrationswert (EC_{50}). Tatsächlich kann die Löslichkeit einiger LOHCs kaum gemessen werden, wie im Fall von H_{18} -MSH, dessen vorhergesagte Wasserlöslichkeit im niedrigen $ng\ L^{-1}$ Bereich liegt.⁴⁸ Von dieser extrem geringen Wasserlöslichkeit es nicht unbedingt, aber nicht folgt, dass die Verbindung nicht toxisch ist. Für sehr hydrophobe Verbindungen ($\log K_{o/w} > 5$) Eine chronische Toxizität kann auch dann nicht ausgeschlossen werden, wenn im Akuttest keine beobachtbaren Wirkungen auftreten, da der Wirkstoff während der Testdauer möglicherweise nicht ausreichend vom Testorganismus aufgenommen wurde. Da sie sich in lebenden Organismen ansammeln können, müssen diese Arten von Verbindungen auf chronische Wirkungen untersucht werden. Es ist denkbar, dass schwerlösliche Verbindungen in der Umgebung zweiphasige Systeme bilden können, wie zverschüttetes

Öl bildet Tröpfchen oder Schichten auf der Wasseroberfläche. Es ist auch möglich, dass die Verbindung während einer längeren Exposition in hydrophoben Phasen lebender Organismen (wie Fettgewebe, biologische Membranen) als Ergebnis der Verteilung konzentriert wird oder als Tröpfchen oder in partikelgebundener Form (an Huminstoff oder Sorbenzien aufgenommen) aufgenommen wird Biomasse, von der sie sich ernähren) und im Körper aufbauen. In einem solchen Fall kann die Menge der Verbindung, die auf die Testpersonen wirkt, die Wasserlöslichkeitsgrenze erheblich überschreiten. Der Aufbau der Konzentration in einer längeren Nahrungskette - die Biomagnifizierung - kann ökologische Auswirkungen haben und den Menschen direkt beeinflussen. Deshalb,

(3) Vorläufige Einblicke in die Ökotoxizität und biologische Abbaubarkeit von LOHCs. Um einen ersten Eindruck der Ökotoxizität ausgewählter LOHC-Strukturen zu vermitteln, zeigt [Abb. 7](#) Dosis-Wirkungskurven, die im akuten Test mit *Daphnia magna* (Wasserfloh) für drei Formen von Quinaldin (aromatisch: Quin-2Me, teilweise hydriert: Quin-2Me) erhalten wurden -pH, vollständig hydriert: Quin-2Me-H₁₀).

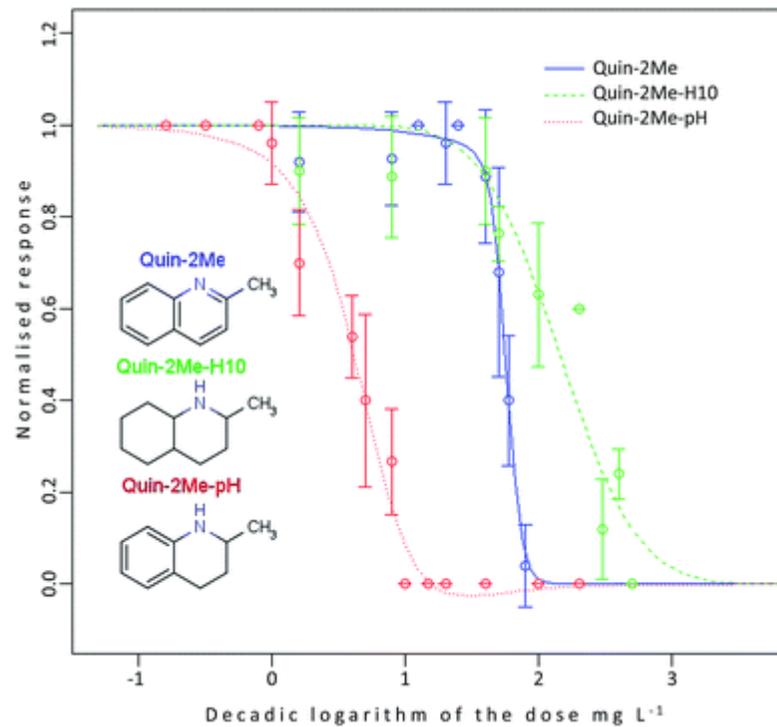


Abb. 7 Dosis-Antwort-Kurve von *Daphnia magna* (48 Stunden Test) bis vollständig hydriert (Quin-2Me-H10, grüne Linie), teilweise hydriert (Quin-2Me-pH, rote Linie) und dehydriert (Quin-2Me, blaue Linie) Formen von Quinaldine.

[Tabelle 1](#) fasst die EC₅₀-Werte für dieselben Verbindungen zusammen, die experimentell erhalten und unter Verwendung von QSAR vorhergesagt wurden. Es ist offensichtlich, dass sich die EC₅₀-Werte für die verschiedenen hydrierten Formen um etwa zwei Größenordnungen unterscheiden, was auf unterschiedliche Toxizitäten hinweist. Trotzdem sind die EC₅₀-Werte in diesem Beispiel ziemlich hoch (was eine geringe akute Toxizität gegenüber diesem Organismus bedeutet) und im Allgemeinen eine bis drei Größenordnungen höher als ein Cut-Off-Wert von 0,1 mg L⁻¹ für die Einstufung als 'T'. ⁵⁰Dies ist der erste Hinweis darauf, dass diese Verbindungen bei der PBT-Bewertung auf der Grundlage des Daphnia-Tests nicht als umwelttoxisch eingestuft werden. Tests mit Algen und / oder Fischen sind jedoch immer noch notwendig, um endgültige Schlussfolgerungen zu ziehen. Darüber hinaus funktioniert

das zur Vorhersage verwendete QSAR-Modell für aromatische und teilweise hydrierte Quinaldine recht gut, scheint jedoch die Toxizität der vollständig hydrierten Verbindung um eine Größenordnung zu überschätzen. Um diesen Punkt weiter zu veranschaulichen, die Literatur EC₅₀ Werte experimentell im gleichen Testsystem erhaltenen Beladungen (Wasser aufgenommen Fraktion) von Dieselloststoff und Benzin verwendet wird ebenfalls angegeben.⁵¹ Basierend auf diesem Vergleich zeigen aromatische (Quin-2Me) und vollständig hydrierte (Quin-2Me-H10) Formen von Quinaldin eine mit Dieselloststoff vergleichbare Toxizität. Die EG_{Der50}-Wert der partiell hydrierten Form (Quin-2Me-pH) ist fast um eine Größenordnung niedriger, was sie toxischer macht als die vollständig mit H₂ beladenen und unbeladenen Formen und ungefähr so toxisch wie Benzin. Keine der in [Tabelle 1](#) aufgelisteten Verbindungen muss jedoch aufgrund der Ergebnisse des *Daphnia magna*- Tests als "T" klassifiziert werden.

Tabelle 1 Experimentell und ECOSAR prognostizierten EC₅₀ Werte (einschließlich Vertrauensintervalle) für drei Formen von Quinaldin im akuten (48 Stunden) *Daphnia magna*- Test. Zum Vergleich wurden experimentell gemessene EC₅₀-Werte für Dieselloststoff Nr. 2 und Erdbenzin sind ebenfalls angegeben

Verbindung	Gemessene EC₅₀ [mg L⁻¹] L⁻¹]	Vorausgesagte EC₅₀ [mg L⁻¹] L⁻¹]
Quin-2Me	56 (53–59)	17
Quin-2Me-pH	2,7 (2,3–3,2)	5.1
Quin-2Me-H10	204 (155–204)	10
Dieselloststoff Nr. 2 ^b	138 ^a	n / a
Erdbenzin ^c	4,5 ^a	n / a

^a Datenquelle: Europäische Chemikalienagentur. ⁵¹ ^b Dieselloststoff Nr. 2 (CAS 68476-34-6). ^c Naturbenzin (CAS 8006-61-9), nicht verfügbar.

Wie bereits erwähnt, ist ein weiteres wichtiges Element der Umweltprüfung die PBT-Bewertung, die die biologische Abbaubarkeit umfasst. Dies ist , um sicherzustellen , dass Zielverbindungen in einem angemessenen Zeitrahmen biologisch abgebaut werden können und nicht in

ansammeln zB Oberflächengewässern. Zusätzliche Informationen, die aus dem Test zum biologischen Abbau abgeleitet werden können, sind ein Hinweis darauf, dass Zielverbindungen während der Standard-Abwasserbehandlung abgebaut werden können. Ein Inokulum für zBei der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit handelt es sich oft um eine verdünnte mikrobielle Gemeinschaft, die aus einem Belebungsbecken für Belebtschlamm gewonnen wird - ein Kernstück der Abwasserbehandlung. Daher zeigen positive Ergebnisse von Tests zum biologischen Abbau an, dass eine Entfernung in der Abwasserbehandlungsanlage höchstwahrscheinlich möglich sein wird, obwohl keine Annahmen bezüglich der Abbauraten oder Zeitrahmen direkt gemacht werden können. ⁵²

Es gibt eine Reihe von Daumenregeln, die es ermöglichen, „abzuschätzen“, ob Verbindungen abbaubar sind oder nicht. Aromatische Formen von LOHC-Strukturen, die hier vorgestellt werden, weisen im Allgemeinen keine strukturellen Merkmale auf, die die biologische Abbaubarkeit behindern (hoher Halogenierungsgrad, mehr als 3 aromatische Ringe, übermäßige Verzweigung usw.), mit Ausnahme des Vorhandenseins des Heteroatoms. ⁵³ Das Heteroatom selbst ist normalerweise nicht sehr problematisch, wenn es nicht wie im Fall von *N*-Ethylcarbazol substituiert wird. ⁵⁴ Tatsächlich Unsere vorläufige Bioabbau Studie ergab , dass Quin-2Me unsubstituierter Stickstoff im Ring enthält , ist abbaubaren in hohem Maße , aber *N*-ethylcarbazol, das eine Ethylgruppe am N-Atom trägt, zeigt keinen biologischen Abbau, obwohl bekannt ist, dass das unsubstituierte Ausgangsmaterial Carbazol abbaubar ist (8). ⁵⁵

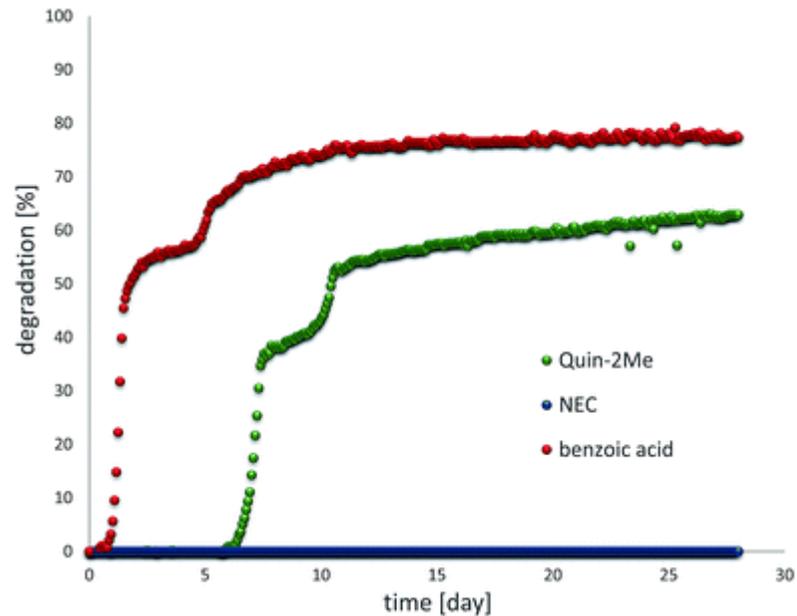


Abb. 8 Biologischer Abbau-Test mit einer verdünnten mikrobiellen Gemeinschaft aus Belebungsbecken für Belebtschlamm - Vergleich von *N*- Ethylcarbazol (NEC), Quinaldin (Quin-2Me) und Benzoesäure (positive Kontrolle).

(4) Lücken füllen - QSAR zur vorläufigen Beurteilung. Die Durchführung aller erforderlichen Tests für alle potenziellen LOHC-Strukturen ist äußerst zeit- und ressourcenintensiv. Einige Erkenntnisse über potenzielle Gefahren können daher aus bereits vorhandenen Daten, QSARs oder anderen „Non-REACH“-Screening-Tests gewonnen werden, die möglicherweise frühzeitig bestimmte Handlungsweisen erkennen lassen. Für LOHC-Strukturen sind diese alternativen Wege derzeit sehr wichtig, da unser Wissen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Umwelt erhebliche Lücken aufweist. Wenn keine zuverlässigen PTB-Indikatoren verfügbar sind, die durch Tests ermittelt wurden, ist es möglich, QSAR als Screening-Instrument zur Ermittlung von Indikatoren zu verwenden. [Tabelle 2](#) zeigt die mit EPISuite TM[®] erzeugten PBT / vPvB-Screening-Parameter für die wasserstoffarmen, partiell hydrierten und vollständig hydrierten Formen von *N*- Ethylcarbazol. Basierend auf diesen Parametern könnte nur das teilweise hydrierte *N*- Ethylcarbazol (H₈-NEC) diesbezüglich einige Bedenken aufwerfen, da sein vorhergesagter $K_{o/w}$ -Wert über 4,5 liegt, was eine Schwelle für die Einstufung

als potentiell bioakkumulativ darstellt. Für die wasserstofffreie, aromatische Form (NEC) und die vollständig hydrierte heterocyclische Form (H₁₂-NEC) wäre die Wahrscheinlichkeit einer Einstufung als PBT, die ausschließlich auf QSARs basiert, eher gering. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass in einem vorläufigen Test der biologischen Abbaubarkeit, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, kein biologischer Abbau für NEC innerhalb von 4 Wochen beobachtet wurde (siehe [Abb. 8](#)). Das Modelldesign zur Vorhersage der Testergebnisse (Biowin3) ergab "Wochen" als erwarteten Zeitrahmen ([Tabelle 2](#)). Es scheint daher, dass dieses Modell die biologische Abbaubarkeit von NEC im Vergleich zu unseren experimentellen Ergebnissen überschätzt. Alle Biowin-Modelle sagen die Anfälligkeit für biologischen Abbau in folgender Reihenfolge voraus: NEC > H₈-NEC > H₁₂-NEC. Die höhere biologische Abbaubarkeit für wasserstoffarme und teilweise hydrierte NEC stimmt mit QSAR überein, da Paraffine normalerweise besser abbaubar sind als Olefine und Aromaten besser als Cycloalkane. ⁵⁶Wenn man jedoch berücksichtigt, dass die vom Modell vorhergesagte biologische Abbaubarkeit von NEC bereits "optimistisch" ist, kann es sein, dass die Abbaubarkeit für die beiden anderen Formen langsamer ist als von QSAR angegeben. Daher werden reale Tests insbesondere unter realistischeren Bedingungen (zInhärente biologische Abbaubarkeit oder Simulationstests zur aeroben Schlammbehandlung mit höherem Biomassegehalt oder längerer Testdauer), insbesondere für Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen, da die Vorhersagekraft von QSAR variieren kann. Dies gilt insbesondere für T-Indikatoren (da sie in der Regel nur die auf Hydrophobizität basierende Toxizität modellieren - die sogenannte Baseline-Toxizität). Einige aromatische LOHC-Verbindungen können spezifische Arten der toxischen Wirkung ausüben. Zu diesen gehören die Genotoxizität durch DNA-Interkalation oder Adduktbildung, die für PAHs (polyaromatische Kohlenwasserstoffe) aufgrund ihrer relativ ebenen Geometrie oder der Möglichkeit einer metabolischen Aktivierung für elektrophile Spezies (Epoxide oder Radikalkationen) charakteristisch ist. ⁵⁷Es wurde bereits gezeigt, dass die Bildung von DNA-Addukten für viele PAHs einschließlich Naphthalin auftritt, was zuvor als LOHC-Chemikalie vorgeschlagen wurde, derzeit jedoch aus offensichtlichen Sicherheitsgründen aufgegeben wird. ⁵⁸

Tabelle 2 PBT-Screening auf drei Hydrierungsformen von Ethylcarbazolen mit QSAR ^a

NEC	H ₈ -NEC	H ₁₂ -NEC
-----	---------------------	----------------------

^a Für die Erstellung von Screening-Daten verwendete Modelle: ^a Biowin2, ⁵⁸ ^b Biowin3, ⁵⁸ ^c Biowin6, ⁵⁸ ^d KOWWIN, ⁵⁸ ^e ECOSAR, ⁵⁸ (Daten für die Basistoxizität). Entscheidungskriterien: (1) Für die Einstufung als P muss das Ergebnis von Biowin2 "biologisch nicht schnell abgebaut werden" und Biowin3

	NEC	H ₈ -NEC	H ₁₂ -NEC
<p>prognostiziert den Zeitrahmen für den biologischen Abbau \geq Monate oder das Ergebnis von Biowin2 muss "biologisch nicht schnell abbauen" und Biowin6 prognostiziert Zeitrahmen für die biologische Abbaubarkeit \geq Monate; (2) zur Klassifizierung als nicht B $K_{o/w} < 4,5$; (3) zur Einstufung der EC₅₀ oder LC₅₀ als potentiell T $< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ im Algen-, Daphnien- oder Fischttest.⁵⁰</p>			
Bewertung der Persistenz			
Wahrscheinlichkeit der biologischen Abbaubarkeit ^a	Biodegraden schnell	Biodegraden schnell	Zersetzt sich nicht schnell
Zeitrahmen für die biologische Abbaubarkeit ^b	Wochen	Wochen – Monate	Wochen – Monate
Wahrscheinlichkeit der biologischen Abbaubarkeit ^c	Nicht leicht abbaubar	Nicht leicht abbaubar	Nicht leicht abbaubar
P-Anzeige	Nicht P ¹	Nicht P ¹	Nicht P ¹
Bioakkumulationsbewertung			
Log $K_{o/w}$ ^d	4.33	5,85	3.44
B-Anzeige	Nicht B ²	Potentiell B / vB ²	Nicht B ²
Bewertung der Toxizität			
EC ₅₀ [mg L ⁻¹] Algen ^e	1.8	0,15	7.3
EC ₅₀ [mg L ⁻¹] Daphnie ^e	1,0	0,05	5.6
EC ₅₀ [mg L ⁻¹] Fisch ^e	1,5	0,06	8,7
T-Anzeige	Vermutlich nicht T ³	Potentiell T ³	Vermutlich nicht T ³

Je höher die Menge einer bestimmten Chemikalie ist, die auf den Märkten zirkuliert, desto mehr Daten müssen für ihre Risikobewertung gesammelt werden. Im Falle der LOHC-Technologie ist die Menge des benötigten Trägers und das Freisetzungspotenzial relativ hoch, wenn die Technologie zum

technischen Erfolg wird. Daher ist es besonders wichtig, ein System zu wählen, das hinsichtlich der PBT / CMR-Bewertung keine erheblichen Bedenken aufwirft. Im Allgemeinen sind alle von QSAR abgeleiteten Indikatoren „klassenspezifisch“ und funktionieren relativ gut, wenn die betreffende Chemikalie strukturell ähnlich ist wie das zur Ermittlung dieser QSAR verwendete Trainingsset. In diesem Zusammenhang bedeutet "ähnlich" sehr oft ein ähnliches K_{ow} , zumindest für die Ökotoxizitätsbewertung. Da das Universum nicht aus Wasser und Octanol besteht, kann man sich leicht vorstellen, dass die Realität viel komplexer sein kann. Im Hinblick auf die Einhaltung von REACH sind QSAR abgeleitete Daten bisher nur als unterstützende Informationen zulässig †, sodass die Generierung von Testdaten nicht vermieden werden kann.

Bisher vorgeschlagene LOHCs sind eine Gruppe strukturell unterschiedlicher Chemikalien. Daher ist es schwierig, allgemeine Aussagen zu ihren allgemeinen Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit zu treffen. Für die meisten interessierenden Strukturen sind weitere Tests erforderlich.

Fazit

Eine ordnungsgemäße Risikokommunikation bei der Verwendung von LOHC-Verbindungen für die Allgemeinheit ist ein Schlüssel für die gesellschaftliche Akzeptanz eines zukünftigen Energie- und Wasserstofftransports auf LOHC-Basis. Diese neue Technologie verspricht eine Verbindung zwischen instabiler Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien und einer CO₂-freien Energieversorgung für stationäre und mobile Anwendungen und bietet somit vielfältige Vorteile für die Gesellschaft.

Viele verschiedene organische Moleküle können als potentielle LOHC-Strukturen dienen. Die meisten von ihnen sind ungeladene organische Stoffe, daher flüchtig, entflammbar und lipophil - aber auch die Benzin- und Dieselmotortreibstoffe, die wir täglich mit großem Erfolg einsetzen.

Um die breite Einführung von LOHC-basierten Wasserstoffverteilungssystemen zu erleichtern, müssen alle Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um nicht nur den Träger auszuwählen, der technisch die besten ist, sondern auch den Träger, der am wenigsten toxisch und umweltfreundlich ist.

Da LOHCs eine sauberere Alternative zu fossilen Brennstoffen sein sollen, sind letztere ein guter Anhaltspunkt für die Beurteilung der Umweltfreundlichkeit von LOHC. Bei diesem Vergleich sollte jedoch berücksichtigt werden, dass Brennstoffe verbrannt werden, während die LOHC-Systeme wie ein Brennstoffzellenreaktor wirken "Pfandflasche" für Wasserstoff. Herkömmliche fossile Brennstoffe wie Dieselmotortreibstoff oder Benzin

enthalten normalerweise Hunderte von Arten. Ihre Zusammensetzung ist meist unbekannt und wird nur auf der Grundlage des Siedepunktbereichs festgelegt. Obwohl einzelne Bestandteile des Rohöls ziemlich giftig sein können (zNaphthalin) und Lesen des Sicherheitsdatenblatts für Diesel Nr. 2 gibt jedem Laien die Gänsehaut, diese Produkte sind seit Jahren in Milliarden Tonnen auf dem Markt. Die Geschichte kennt zahlreiche Unfälle mit fossilen Brennstoffen, die katastrophale und weitreichende Folgen hatten. Trotz offensichtlicher und vielfältiger Risiken, die mit fossilen Brennstoffen verbunden sind, und einer hohen Unsicherheit, die mit ihrer unbekanntem Zusammensetzung verbunden ist, hängt unsere Zivilisation stark von ihnen ab, einfach aufgrund des Mangels an besseren Optionen und des überwiegenden sozioökonomischen Nutzens. Ein wichtiger und unbestrittener Vorteil von LOHC-Systemen im Vergleich zu Kraftstoffen auf Erdölbasis ist, dass die Menge an Bestandteilen in LOHCs begrenzt und bekannt ist, wodurch die Bewertung und das Risikomanagement weniger komplex sind.

Wenn nicht nur nachhaltiger als fossile Brennstoffe ist, sondern sich gezeigt hat, dass ausgewählte LOHCs in Zukunft wesentlich bessere Umweltprofile aufweisen, wäre dies bereits eine enorme Verbesserung. Ein eindeutiger erster Punkt zugunsten der LOHC-Systeme *gegenüber* fossilen Brennstoffen ist die Tatsache, dass die Menge an Bestandteilen in LOHCs begrenzt und bekannt ist, wodurch die Bewertung und das Risikomanagement weniger komplex sind als bei Rohöl mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Ölursprung

Mehrere Herausforderungen konfrontiert werden , wenn das Risiko von LOHCs Beurteilung , die vor allem aus hohen Folge K_{ow} einiger LOHCs wie in diesem Manuskript berichtet. Im derzeitigen Entwicklungsstadium (Öko) sollte das toxikologische Screening und die Bewertung des Umweltbewusstseins potenzieller Kandidaten nicht nur darauf abzielen, Chemikalien mit erhöhten Gefährdungen auszuschließen, sondern Designkriterien für bessere LOHC-Strukturen hinsichtlich des ökotoxischen Profils ableiten. Die Tests sollten sich insbesondere auf die Bewertung von CMR (krebserzeugend, mutagen oder reproduktionstoxisch) konzentrieren, da dies von großer Bedeutung ist und nur sehr schwer modelliert oder vorhergesagt *werden kann* QSAR. Die Vermeidung von CMR-Chemikalien würde LOHCs im Vergleich zu fossilen Brennstoffen, die krebserregende Stoffe enthalten, bereits einen enormen Wettbewerbsvorteil verschaffen. Die Daten aus CMR- und PBT-Bewertungen sowie wirtschaftliche Daten sollten für fundierte Risiko-Nutzen- und sozioökonomische Analysen verwendet werden. Die Ergebnisse der letzteren sollten über den Typ des LOHC-Systems entscheiden, das industriell

verwendet werden soll, und schließlich darüber, inwieweit die LOHC-Technologie in einer zukünftigen wasserstoffbasierten Wirtschaft eingesetzt werden sollte.

Danksagungen

Wir möchten dem gesamten UFT-Team, insbesondere Dr. Jürgen Arning, für die hilfreiche Diskussion und Ulrike Bottin-Weber für ihre experimentelle Unterstützung danken. Die Bremer Autoren möchten die finanzielle Unterstützung der Universität Bremen und des EU-Stipendienprogramms 7FP COFOUND BREMEN-TRAC unter der Förderungsnummer 600411 und der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) anerkennen Unterstützung des Bayerischen Wasserstoffzentrums und des Exzellenzclusters „Engineering of Advanced Materials“.

Hinweise und Referenzen

1. BD Solomon und A. Banerjee, *Energy Policy*, 2006, **34**, 781–792 [CrossRef](#) [PubMed](#) .
2. MS Dresselhaus und IL Thomas, *Nature*, 2001, **414**, 332–337 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
3. Europäische Kommission, *ein Fahrplan für den Übergang zu einer wettbewerbsfähigen, kohlenstoffarmen Wirtschaft im Jahr 2050*, 2011 [Search](#) [PubMed](#) .
4. I. Dincer, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2000, **4**, 157–175 [CrossRef](#) .
5. M. Grätzel, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2007, **365**, 993–1005 [CrossRef](#) [PubMed](#) .
6. A. Evans, V. Strezov und TJ Evans, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2009, **13**, 1082–1088 [CrossRef](#) [PubMed](#) .
7. N. Mayer, N. Kreifels und B. Burger, *Kohleverstromung zu Zeiten niedriger Böresnstrompreise - Kurzstudie*, 2013 [Search PubMed](#) .
8. U. Eberle, B. Müller und R. Von Helmolt, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 8780 [Search PubMed](#) .
9. DU Eberle und DR von Helmolt, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 689 [Search PubMed](#) .
10. J. Van Mierlo und G. Maggetto, *Energy Convers. Verwalten.*, 2006, **47**, 2748–2760 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
11. *Europäische Plattform für Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie - Strategische Forschungsagenda*, 2005.
12. C. Liu, F. Li, L.-P. Ma und H.-M. Cheng, *Adv. Energie Mater.*, 2010, **22**, 28–62 [CrossRef](#) [PubMed](#) .
13. J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton und DJ Siegel, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 656–675 [RSC](#) .

14. L. Schlapbach und A. Züttel, *Nature* , 2001, **414** , 353–358 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
15. E. Robert, H. Heinz, L. Jean-Francois, L. Laura, M. Heiko und R. David, *Well-to-Wheels-Analyse zukünftiger Kraftstoffe und Kraftfahrzeuge im europäischen Kontext* , 2014 [Search PubMed](#) .
16. M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. Von Helmolt und U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2007, **9** , 2643–2653 [RSC](#) .
17. D. Teichmann, W. Arlt und P. Wasserscheid, *Int. J. Hydrogen Energy* , 2012, **37** , 18118–18132 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
18. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas und G. Ordaz, *Catal. Heute* , **120** , 246–256 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
19. B. Bogdanović und M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* 1997, **253–254** , 1–9 [CrossRef](#) .
20. F. Schüth, B. Bogdanović und M. Felderhoff, *Chem. Commun.* , 2004, 2249–2258 [RSC](#) .
21. TQ Hua, RK Ahluwalia, J.-K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney, K. Law und J. Sinha, *Int. J. Hydrogen Energy* , 2011, **36** , 3037–3049 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
22. B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge und M. Beller, *Top. Catal.* , 2010, **53** , 902–914 [CrossRef](#) [CAS](#) .
23. S. Saxena, S. Kumar und V. Drozd, *Int. J. Hydrogen Energy* , 2011, **36** , 4366–4369 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
24. T. Kobayashi und H. Takahashi, *Energy Fuels* , 2004, **18** , 285–286 [CrossRef](#) [CAS](#) .
25. P. Kaiser, RB Unde, C. Kern und A. Jess, *Chem. Gen. Ing. Technik.* , 2013, **85** , 489–499 [CrossRef](#) [CAS](#) .
26. GP Pez, A. Scott, AC Cooper und H. Cheng, US 7101530, 2006.
27. GP Pez, AC Cooper und R. Scott, *Pat. Appl. Publ.* , 2008, 1–23 [Search PubMed](#) .
28. US-Ministerium für Energie, *Wasserstoff und Brennstoffzellen* .
29. AC Cooper, KM Campbell und GP Pez, *16. Welt Hydrog. Energiekonf.* , 2006 [Search PubMed](#) .
30. CM Araujo, DL Simone, SJ Konezny, A. Shim, RH Crabtree, GL Soloveichik und VS Batista, *Energy Environ. Sci.* 2012, **5** , 9534–9542 [CAS](#) .
31. K. Müller, J. Völkl und W. Arlt, *Energy Technol.* , 2013, **1** , 20–24 [CrossRef](#) .
32. F. Sotoodeh, BJM Huber und KJ Smith, *Appl. Catal., A* , 2012, **419–420** , 67–72 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
33. C. Wan, Y. An, G. Xu und W. Kong, *Int. J. Hydrogen Energy* , 2012, **37** , 13092–13096 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
34. F. Sotoodeh und KJ Smith, *Can. J. Chem. Eng.* , 2013, **91** , 1477–1490 [CrossRef](#) [CAS](#) .
35. M. Amende, C. Gleichweit, K. Werner, S. Schernich, W. Zhao, MPA Lorenz, O. Höfert, C. Papp, M. Koch, P. Wasserscheid, M. Laurin, H.-P. Steinrück und J. Libuda, *ACS Catal.* , 2014, **4** , 657–665 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
36. M. Amende, C. Gleichweit, S. Schernich, O. Höfert, MPA Lorenz, W. Zhao, M. Koch, K. Obesser, C. Papp, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück und J. Libuda, *J. Phys. Chem. Lett.* , 2014, **5** , 1498–1504 [CrossRef](#) [CAS](#) .
37. D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid und R. Freymann, *Energy Environ. Sci.* , 2011, **4** , 2767–2773, [CAS](#) .

38. N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs und P. Wasserscheid, *ChemSusChem*, 2013, **7**, 229–235 [CrossRef](#) [PubMed](#) .
39. JN Dumont und TW Schultz, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1979, **22**, 159–166, [CrossRef](#) [CAS](#) .
40. S. Hodoshima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh und Y. Saito, *Appl. Catal., A*, 2005, **283**, 235–242 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
41. N. Kariya, A. Fukuoka und M. Ichikawa, *Appl. Catal., A*, 2002, **233**, 91–102 [CrossRef](#) [CAS](#) .
42. M. Taube, DWT Rippin, DL Cresswell und W. Knecht, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1983, **8**, 213–225, [CrossRef](#) [CAS](#) .
43. HY Zhao, ST Oyama und ED Naemi, *Catal. Heute*, 2010, **149**, 172–184 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
44. R. Yamaguchi, C. Ikeda, Y. Takahashi und K.-i. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8410–8412 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
45. H. Boudet, C. Clarke, D. Bugden, E. Maibach, C. Roser-Renouf und A. Leiserowitz, *Energy Policy*, 2013, **65**, 57–67 [CrossRef](#) [PubMed](#) .
46. OECD, *Leitfaden zur Prüfung von Chemikalien 105-Wasserlöslichkeit*, 1995 [Search PubMed](#) .
47. OECD, *Leitfaden zur Prüfung der aquatischen Toxizität von schwierigen Substanzen und Gemischen*, 2000, vol. 23 [PubMed suchen](#) .
48. US EPA *Estimation Programs Interface Suite™ für Microsoft® Windows EPI Suite™ V. 4.1*, 2014 [Search PubMed](#) .
49. H. Rufi, PR Fisk, AE Girling, JMH King, R. Länge, EX Lejeune, N. Stelter, C. Stevens, P. Suteau, J. Tapp, J. So, DJ Versteeg und HJ Niessen, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **39**, 72–77 (1998), [CrossRef](#) .
50. ECHA, *Kapitel R.11 PBT-Bewertung*, 2012.
51. Quelle: Europäische Chemikalienagentur, <http://echa.europa.eu/>.
52. OECD, *Leitfaden zur Chemikalienanreicherung 301-Ready Biologische Abbaubarkeit*, 1992 [Search PubMed](#) .
53. RS Boethling, E. Sommer und D. DiFiore, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2167–2820 [CrossRef](#) [PubMed](#) .
54. B. Philip, M. Hoff, F. Germa, B. Schink, D. Beimborn und V. Mersch-Sudermann, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 1390–1398 [CrossRef](#) .
55. C. Zhao, Y. Zhang, X. Li, D. Wen und X. Tang, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **190**, 253–259 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
56. PA Vieira, RB Vieira, S. Faria, EJ Ribeiro und VL Cardoso, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 1366–1372 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
57. R. Benigni und C. Bossa, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2507–2536 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .
58. M. Kapuci, Z. Ulker, S. Gurkan und L. Alpsyoy, *Toxicol. Ind. Health*, 2014, **30**, 82–89 [CrossRef](#) [CAS](#) [PubMed](#) .

Fußnote

† Elektronische Zusatzinformationen (ESI) verfügbar. Siehe DOI: [10.1039 / c4ee03528c](https://doi.org/10.1039/c4ee03528c)

