

ENTWICKLUNG UND PROZESSINTEGRATION EINES CHEMICAL- LOOPING VERFAHRENS (H2LOOP) FÜR DIE WASSERSTOFFGEWINNUNG IN INTEGRIERTEN STAHLWERKEN

Julien GÖTHEL^{1(*)}, Uwe PAHL²

1 AMBARtec AG | Erna-Berger-Straße 17 | 01097 Dresden, Deutschland

2 Rouge H2 Engineering AG | Puntigamer Straße 127 | 8055 Graz, Österreich

Kurzfassung:

Die Defossilisierung und Dekarbonisierung integrierter Stahlwerke erfordert innovative technologische Integrationen, die die gesamten stofflichen und energetischen Kreisläufe und internen Verwertungspfade der bei der Stahlerzeugung anfallenden Produkt- und Nebenströme berücksichtigen. Insbesondere der Hochofen als primäres Aggregat der etablierten Roheisenerzeugung der kohlenstoffbasierten Eisenerzreduktion bedingt in der metallurgischen Erzeugungskette die Koksproduktion in Kokereien und die Roheisenlogistik mit den Konvertern für die Rohstahlerzeugung. Diese Produktionsroute bringt die Erzeugung von quantitativen Mengen an Kuppelgasen (Hochofengas, Konvertergas, Koksofengas) mit sich, die in heutigen integrierten Stahlwerken nahezu vollständig rückverstromt, thermisch verwertet oder stofflich genutzt werden, um die Energieautarkie für prozessbedingte Sekundärenergien (Dampf, Prozesswärme, Strom) zu gewährleisten und den Reduktionsmittelbedarf zu mindern, sodass die Wettbewerbsfähigkeit der Produktion gewährleistet werden kann.

Ein Hochofen mit einer Jahresproduktion von 1.5 Mio. Tonnen Roheisen produziert pro Stunde einen Kohlenmonoxid Gasstrom als Bestandteil des Gichtgases von ca. 60.000 Nm³/h. Die Energie des Kohlenmonoxids kann mittels eines Chemical-Looping Verfahrens^[1] durch einen zweistufigen Redoxprozess innerhalb von Festbettreaktoren^[2] auf Wasserstoff übertragen werden. Das hier betrachtete Chemical-Looping-Verfahren basiert auf der sequenziellen Reduktion und Oxidation eines festen Sauerstoffüberträgermaterials aus Eisenoxid^{[3][4]}, das zwischen den Oxidphasen Magnetit und Wüstit oszilliert. In der Reduktion wird das wieder erhitzte Gichtgas verwendet, wobei das enthaltene Kohlenmonoxid das Magnetit bei Temperaturen von 850 °C nach einer endothermen Bruttoreaktion zu einem Wüstitzustand reduziert. Der Produktgasstrom aus diesem Beladungsprozess der Reaktoren beinhaltet über 40 % Kohlendioxid, welches technologisch effizient und ökonomisch sparsam abgetrennt und aufkonzentriert für CCU/CCS-Prozesse verwendet werden kann.

Das erhaltene teilreduzierte Eisenoxid wird in der nachfolgenden Oxidation mit Wasserdampf nach einer exothermen Bruttoreaktion zur chemischen Umwandlung in den Ausgangszustand gebracht. Das reoxidierte Magnetit schließt den Kreislauf durch die Umschaltung in den folgenden Reduktionsprozess einer erneuten Konversion.^[5-7]

Durch Einstellung der Gaseintrittstemperatur und des Wasserdampfmassenstroms kann ein autothermer Betrieb des Chemical-Looping-Verfahrens für die Wasserstoffproduktion erreicht werden. Die Prozessstabilität des Chemical-Looping-Verfahrens wird maßgeblich durch die morphologische Beständigkeit der Eisenoxid-Kontaktmasse unter den zyklischen thermochemischen Dauerbelastungen bestimmt. Die zentrale Herausforderung im Werkstoffdesign besteht in der Bewahrung der Werkstoffintegrität, die durch die induzierten thermochemischen Spannungen sowie die inhärenten Volumenänderungen während des Sauerstoffein- und -ausbaus hervorgerufen werden. Dazu müssen diffuse Stofftransportvorgänge, wie der Diffusion von Eisenkationen zur Festkörperoberfläche oder

der Segregation von Additiven an die Ober- und -grenzflächen unterbunden werden. Diese Migrationsprozesse begünstigen die Ausbildung kohärenter Oberflächenfilme, welche interpartikuläre Bindungen ermöglichen und somit zu Agglomeration und der Bildung von Sinterclustern führen. Die Vermeidung dieser mikro- und makrostrukturellen Degradation ist zwingend erforderlich, um eine hinreichende Reaktionskinetik und eine Zyklensfestigkeit für einen Dauerbetrieb zu ermöglichen.

Der in den integrierten Stahlwerken erzeugte Wasserstoff kann unterschiedlichen Verwendungszwecken zugeführt werden.^{[8][9]} Dies betrifft Anwendungen, dargestellt in **Abbildung 1**, wie

- 1) die eigene Wasserstoffbereitstellung für Prozesse der Wärmebehandlung, Oberflächentechnik und Sekundärmetallurgie, um den externen Zukauf von Wasserstoff zu vermindern,
- 2) die Injektion von Wasserstoff im Hochofen, um den Koksbedarf zu senken,^{[10][11]}
- 3) die wasserstoffbasierte Direktreduktionsverfahren Midrex und ENERGIRON/HyL III, indem Wasserstoff in der Übergangszeit von sowohl parallelem Hochofen- als auch DRI-Betrieb aus dem Hochofengas gewonnen wird, der DRI-Anlage zugeführt und resultierender Wasserdampf wieder dem Chemical-Looping Verfahren zugeführt wird.

Für die Integrationsmöglichkeit 3) liegen die modellierten Wasserstoffgestehungskosten im Bereich von 2–3 €/kg und damit unter den prognostizierten Wasserstoffbezugskosten aus der Wasserstoffpipeline, wodurch die Standortresilienz und die Wettbewerbsfähigkeit durch die Wasserstoffeigenproduktion gestärkt werden. Die Integration dieses Chemical-Looping Verfahrens in den Hüttenverbund erfordert eine Reorganisation der bestehenden Kreisläufe, da ein substantieller Anteil des Hochofengases künftig nicht mehr primär verbrannt, sondern stofflich für die Wasserstoffproduktion verwertet wird.

Im EU-Projekt H2Loop^[12] wird das Chemical-Looping Verfahrens erstmals im industriellen Umfeld (TRL 7) demonstriert. Die vorgesehene Demonstrationsanlage ist direkt an die Gichtgasleitung gekoppelt und hat zum Ziel im Dauerbetrieb > 100 kg Wasserstoff pro Tag zu produzieren. Der Fokus dieser Integration liegt auf der Überprüfung der Prozessstabilität unter realen Hüttenwerksbedingungen, insbesondere im Hinblick auf schwankende Gaszusammensetzungen, Staubfrachten^[13], Erprobung des Langzeitbetriebs mit Zykluszeiten von 20 Minuten^[14] und einem KI-gestützten Regelkonzept, das die Reaktor- und Prozesszustände mittels modellbasierter Steuerung überwacht und prognostiziert. Zur Sicherstellung der industriellen Durchführbarkeit und der nachhaltigen Integration in den Hüttenverbund sind zusätzlich eine Lebenszyklusanalyse (LCA) zur ökologischen Bewertung sowie die Entwicklung eines umfassenden Businessplanes zur ökonomischen Validierung und Kommerzialisierung vorgesehen. Dieses Chemical-Looping Verfahrens verbindet die Vorteile einer wettbewerbsfähigen Produktion von Wasserstoff aus Hüttengasen und der Möglichkeit einer günstigen Abscheidung von CO₂ für eine weitere Wertschöpfungskette. Durch die Kombination aus realer industrieller Erprobung, materialwissenschaftlicher Innovation und fortschrittlicher Prozessregelung liefert das EU-Projekt H2Loop wesentliche Erkenntnisse für die Ausgestaltung der nächsten Technologiegeneration, die einen Beitrag zur großskaligen Eisenerzreduktionsprozesse in Richtung einer klimaneutralen Stahlproduktion setzt.

Keywords: Chemical Looping Hydrogen (CLH), Gichtgas-Valorisierung, Sauerstoffträgermaterialien, Dekarbonisierung Stahlindustrie

1 Einleitung und Motivation

Die Erzeugung von Wasserstoff aus metallurgischen Kuppelgasen wird im kommenden Jahrzehnt ein entscheidender Wegbereiter für eine nachhaltige Stahlerzeugung sein. Trotz ihrer stofflichen und energetischen Potenziale bleibt die aktuelle Nutzung von Gicht- und Konvertergasen in herkömmlichen Kraftwerken oft ineffizient und hochgradig emissionsintensiv. Vor diesem Hintergrund adressiert das EU-Projekt H2Loop diese Herausforderung durch die Implementierung eines Chemical Looping of Hydrogen (CLH)-Verfahrens zur dezentralen Wasserstoffproduktion direkt an den Standorten der Stahlindustrie zur Deckung des Eigenbedarfs und zur progressiven Substitution von Kohlenstoffträgern.

H2Loop bietet eine flexible und modulare Lösung, die metallurgische Gase in hochreinen Wasserstoff umwandelt und gleichzeitig einen Hochtemperatur-Stickstoffstrom sowie einen separaten Kohlendioxidstrom zur Verfügung stellen kann. Die Technologie basiert auf bereits erfolgreich validierten Pilotanlagen für biogene und Vergasergase, die adaptiert wurde und skaliert werden soll, um reales Gichtgas eines Hochofens zu verwerten. Zu diesem Zweck wird am Standort Taranto (Italien) ein CLH-Demonstrator mit einer Kapazität von $>1300 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{Tag}$ errichtet und betrieben. Der Betrieb der Anlage wird durch ein fortschrittliches Regelsystem (Closed-Loop) überwacht und gesteuert, das auf einem transienten 3D-CFD-Modell sowie moderner Edge-KI basiert. Eine zentrale Innovation stellt der zyklenstabile Einsatz eines nicht sinternenden Metamaterials als Sauerstoffträger (Oxygen Carrier) auf der Basis von Eisenoxiden im Festbettreaktor dar, welcher auf seine Performanz im realen Dauerbetrieb getestet wird.

Das Projektkonsortium bündelt die Expertise eines Stahlproduzenten (Acciaierie d'Italia SpA), eines innovativen Technologieentwicklers (Rouge H2 Engineering AG), der Forschungsperspektive des Politecnico di Torino (Department of Energy - DENERG) sowie die Expertise des VDEh-Betriebsforschungsinstituts (BFI). Diese Zusammenarbeit gewährleistet einen effizienten Technologietransfer, fördert die Innovation in industrieller Umgebung und sichert die langfristige Implementierung für den geplanten Roll-out der CLH-Technologie. Das Hauptziel von H2Loop ist die Demonstration einer energie- und kosteneffizienten Wasserstoffproduktion am Standort im TRL 7 sowie das Feedengineering einer Industrieanlage in TRL 8 und die Ausarbeitung des entsprechenden Businessplans. Dieses Gesamtziel unterteilt sich in fünf messbare und verifizierbare Kernergebnisse (Key Exploitable Results, KER), die dem SMART-Prinzip folgen:

- ❖ KER 1: Modulare Sauerstoffträger (OCs) mit hoher Sauerstoffaustauschkapazität und -rate und dauererprobter Langzeitstabilität
- ❖ KER 2: Nachweis einer emissionsfreien Wasserstoffproduktion über mindestens ein Jahr mit einer Effizienz von ca. 80 % und einer Wasserstoffreinheit von $>99 \%$.
- ❖ KER 3: 24/7-Betrieb des Demonstrators mittels einer Edge-KI und Soft-Sensoren
- ❖ KER 4: Konzepte zur variablen Prozessintegration inklusive einer Lebenszyklusanalyse des Demonstrators und der vollindustriellen Anlage
- ❖ KER 5: Scale-up-Design und Businessplan für den vollständigen industriellen Roll-out

Durch die Kombination aus realer industrieller Erprobung, materialwissenschaftlicher Innovation und KI-gestützter Prozesssteuerung leistet das EU-Projekt H2Loop einen signifikanten Beitrag in der großskaligen Wasserstoffgewinnung auf dem Weg zu einer klimaneutralen Stahlproduktion. ^[12]

2 Der Hochofen als Gichtgasproduzent

Der klassische Hochofen ist ein kontinuierlich betriebener Gegenstromreaktor zur carbothermischen Reduktion von Eisenoxiden, in dem feste Einsatzstoffe von oben aufgegeben und vorgewärmte Luft von unten eingeblasen werden. Die Beschickung besteht aus Eisenerz (Stückerz, Sinter oder Pellets), Koks als Brenn- und Reduktionsmittel, gegebenenfalls Einblaskohle und Erdgas, sowie kalkhaltigen Zuschlägen zur Schlackenbildung. Die Verbrennung des Kokses erzeugt ein vertikales Temperatur- und Reduktionsgefälle, in dem die Eisenoxide schrittweise zu metallischem Eisen reduziert und im unteren Ofenbereich aufgeschmolzen werden. Das flüssige Roheisen sammelt sich gemeinsam mit der leichteren Schlacke im Herd und wird periodisch getrennt abgestochen, während als weiteres Produkt ein überwiegend aus Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bestehendes Gichtgas kontinuierlich anfällt. Neben dem stabilen Dauerbetrieb treten definierte Sonderzustände wie An- und Ausblasen, temporäre Stillstände sowie Störungen der Gas- oder Feststoffverteilung und des Windregimes auf, die den thermodynamischen und kinetischen Zustand des Systems beeinflussen und die Zusammensetzungen des Gichtgases verändern. **Tabelle 1** fasst die technischen Spezifikationen eines typischen Gichtgases nach der Nasswäsche zusammen, welches für den Beladungsprozess des Chemical-Loopings verwendet werden kann.

Tabelle 1: Technische Spezifikationen eines typischen Gichtgases nach der Nasswäsche

Kategorie	Eigenschaft	Wertebereich	Bemerkung
Betriebsdaten	Volumenstrom	270k – 350k Nm ³ /h	Basis für Verweilzeit und Reaktordimension
	Temperatur	30 – 50 °C	Sättigung nach Nasswäsche
	Druck (Gicht)	1,5 – 2,5 barü	Kompression senkt vol. Last, Druckdichtung
Thermodyn.	Wärmekap.	1,34 – 1,51 kJ/Nm ³ K	Maßgeblich bestimmt durch Stickstoff
	Heizwert	3.200 – 3.500 kJ/Nm ³	Vergleichsweise geringe Energiedichte
	Red.potential	0,4 – 0,6	Triebkraft des Prozesses (Baur-Glaessner)
Hauptgase	Stickstoff	48 – 55 Vol.-%	axiale Dispersion, breite Reaktionsfront
	Kohlenmonoxid	22 – 26 Vol.-%	Primäre Reaktand für die Beladung
	Kohlendioxid	18 – 23 Vol.-%	Reaktionshemmer, Produkt aus Erzreduktion
	Wasserstoff	2 – 5 Vol.-%	Kinetik Beschleuniger, hohe Diffusion
	Methan	0,1 – 0,5 Vol.-%	Liefert zusätzlich Reduktionsmittel
Spurenstoffe	Schwefel	10 – 80 mg/Nm ³	Eisensulfid (FeS), Oberflächen Sulfidierung
	Phosphor	0,1 – 2,0 mg/Nm ³	Eisenphosphat (Fe _x (PO ₄) _y), Diffusionsbarriere
	Cyanide	50 – 500 mg/Nm ³	Reaktionshemmer, Produkt aus Erzreduktion
	Alkalien	< 1mg/Nm ³	Sticking-Gefahr für Pelletschüttung
	Chloride	< 5 mg/Nm ³	Korrosionsrisiko
	Wasserdampf	gesättigt	Einfluss auf GOD, Verschiebung zu Oxid
Feststoffe	Staubgehalt	< 5- 10 mg/Nm ³	Fouling (Schüttungsoberfläche, Porenstruktur, Anströmboden/Gasverteiler)

3 Das Chemical-Looping Verfahren

Das H2Loop-Verfahren wandelt die chemische Energie von Hüttengasen durch einen zyklischen Redox-Prozess eines Eisenoxid-Metamaterials verlustarm in hochreinen Wasserstoff um, während gleichzeitig ein konzentrierter CO₂-Strom für Carbon-Capture-Anwendungen separiert wird. Der so gewonnene Wasserstoff wird strategisch zur Kokssubstitution im Hochofen, zur Versorgung in sekundärmetallurgischen Prozessen oder im Synergieverbund mit Direktreduktionsanlagen eingesetzt, um den externen Wasserstoffbezug zu senken sowie die eigenen Wasserstoffgestehungskosten auf ein hochwettbewerbsfähiges Preisniveau von 2–3 €/kg zu senken.

Abbildung 1 zeigt die Integrationsmöglichkeiten des Chemical-Looping Verfahrens an einen Hochofen und die Verwendung des erzeugten Wasserstoffes in der integrierten Stahlhütte.

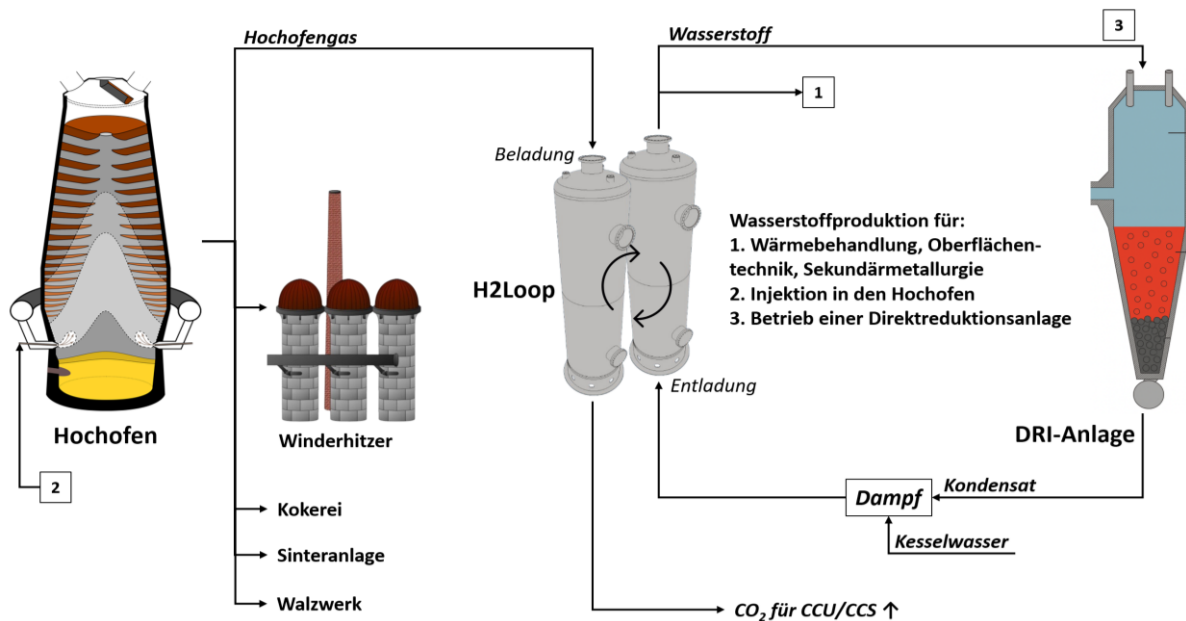


Abbildung 1: Integrationsmöglichkeit des Chemical-Looping Verfahrens an einen Hochofen zur Erzeugung von Wasserstoff aus Gichtgas.

3.1 Beladungsprozess im Chemical Looping

Die stoffliche Verwertung von Gichtgas als Reduktionsedukt im Beladungsprozess des Chemical-Looping-Verfahrens wird maßgeblich durch dessen hohe Inertgas Konzentration mitbestimmt. Mit einem Stoffmengenanteil von 45–50 % und einer prozessbedingt niedrigen Eintrittstemperatur nach der Nassreinigung resultieren daraus spezifische Anforderungen an die kinetische und thermodynamische Auslegung der Heiz- und Reaktorsysteme. Der hohe Stickstoffanteil prägt die Morphologie der Konzentrationsfront innerhalb des Festbetts über eine Verschiebung der Péclet-Zahl. Die Verdünnung der reaktiven Spezies Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff resultiert in einer signifikanten Zunahme der axialen Dispersion relativ zur advektiven Transportrate. Da der Stickstoff zudem die effektive Interdiffusivität im Porensystem des Sauerstoffträgers reduziert, verbreitert sich die Massentransferzone erheblich. Dieses Phänomen resultiert aus der energetischen und kinetischen Überlagerung von molekularer Diffusion und hydrodynamischer Dispersion

innerhalb der Schüttungsgeometrie. Anstatt einer idealisierten Reaktionsfront bildet sich ein ausgeprägt sigmoider Konzentrationsverlauf aus.

In der Konsequenz erreicht die Konzentration der Reduktionsmittel am Reaktorausstritt bereits die zulässige Durchbruchkonzentration, während das stromaufwärts gelegene Schüttungsvolumen aufgrund der dispersiven Verflachung des Gradienten ein ungenutztes Reduktionspotenzial aufweist. Eine präzise Prozessführung mittels Soft-Sensoren ist daher zwingend erforderlich, um das Integral der umgesetzten Stoffmenge über die instationäre Massenbilanz zu lösen und eine vorzeitige Terminierung des Zyklus bei gleichzeitig maximaler Kapazitätsausnutzung des Speichermaterials sicherzustellen.^[15]

Die Funktion des Stickstoffs als thermischer Moderator definiert sich physikalisch über die Erhöhung des Wärmekapazitätsstroms und die konsekutive Dämpfung des adiabatischen Temperaturhubs. In einem Festbettreaktor mit heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen wird die thermische Dynamik durch die Bilanzierung von Reaktionsenthalpie und konvektivem Wärmetransport maßgeblich bestimmt. Da die spezifische Wärmekapazität durch den Stickstoffanteil im Gasgemisch signifikant steigt, wird die Ausbildung lokaler Hotspots gemildert. Dies verhindert eine kritische Annäherung an die Tammann-Temperatur des aktiven Eisenoxids, wodurch die Sinterkinetik – insbesondere die Oberflächendiffusion und das Kornwachstum – gehemmt wird. Der Stickstoff fungiert somit als konvektives Kühlmedium, das die Reaktionswärme über ein größeres Reaktorvolumen dissipiert und das System stabil innerhalb des für die Gefügestabilität essenziellen Fensters unterhalb der Sintergrenze von ca. 900 °C hält. Gleichzeitig erzwingt dieser thermische Ballast jedoch die Integration großdimensionierter Gas-Gas-Rekuperatoren, um das kalte Gichtgas exergieeffizient auf die notwendige Betriebstemperatur von > 800 °C anzuheben.

Die chemische Beladung des Chemical Looping Prozesses wird beschrieben als Reduktion des Sauerstoffträgers durch die stoffliche Nutzung der Reduktionsmittel im Gichtgas. Hierbei wird das CO-reiche Gichtgas nicht mehr als minderwertiger Brennstoff definiert, sondern als chemisches Reduktionsmittel im Festbettreaktor eingesetzt. In diesem endothermen Schritt entzieht das Kohlenmonoxid dem Eisenoxidmaterial den gebundenen Sauerstoff, was zu einer Phasentransformation von Magnetit (Fe_3O_4) zu einer Form des Wüstits (Fe_{1-x}O) führt. Das chemische Reduktionspotential des Gichtgases wird somit auf den Feststoff übertragen und dort für den Folgeschritt als äquivalentes Oxidationspotential gespeichert. Das Kohlenmonoxid wird bei der Speicherbeladung zu Kohlendioxid umgesetzt. Die CO_2 -Konzentration im Fortgas kann dabei ein Gasvolumenanteil von über 40 % erreichen, wodurch dieser Produktgasstrom für nachgeschaltete CCU/CCS-Anlagen (Carbon Capture) ein günstiger Feedstrom sein kann.

Im Gichtgas vorhandener Wasserstoff reduziert die Eisenoxidträger direkt und wird zu Wasserdampf umgesetzt. Innerhalb der Poren des Eisenoxidmaterials stellt sich bei den prozessüblichen Temperaturen von ca. 850 °C das Wassergas-Shift-Gleichgewicht (WGS) ein. Dies ist entscheidend für die lokale Gaszusammensetzung an der Grenzfläche des Sauerstoffträgers. Da die Reduktion mit Wasserstoff kinetisch deutlich schneller abläuft als die Reduktion mit Kohlenmonoxid, wird verbrauchter Wasserstoff über die WGS sofort wieder nachgebildet.^[16] Das im Gichtgas vorhandene CO reagiert mit dem bei der Reduktion entstandenen Wasserdampf (H_2O) wieder zu Wasserstoff und steht als Reduktionsmittel zur Verfügung. Die WGS steht in direkter Konkurrenz zur unerwünschten Boudouard-Reaktion. Ein hoher Wasserdampfanteil, gefördert durch das WGS-Gleichgewicht, unterdrückt die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff und die Bildung von Eisenkarbid (Fe_3C). Ohne das WGS-Gleichgewicht würde die Kohlenstoffablagerung auf dem Eisenoxidmaterial begünstigt,

welcher bei der späteren Entladung mit Dampf gemäß der heterogenen Wassergas-Reaktion zu CO reagieren und den produzierten Wasserstoff verunreinigen würde. In der CO-reichen Atmosphäre des Gichtgases neigt Kohlenmonoxid dazu bei Kontakt mit metallischen Oberflächen zu zerfallen. Diese Reaktion erfolgt gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht. Solange das Eisen noch als Oxid vorliegt, ist die katalytische Aktivität für den CO-Zerfall gering. Erst wenn sich erste metallische Keime an der Oberfläche bilden, setzt die Rußbildung ein. Die Boudouard-Reaktion ist stark temperaturabhängig. Unterhalb von ca. 650–700 °C ist der Zerfall von CO zu C thermodynamisch stark begünstigt. Die Temperatur von 850 °C unterdrückt die Rußbildung weitestgehend. Da die Hauptreduktion des Eisenoxidmaterials mit CO endotherm ist, hilft die parallel ablaufende WGS dabei, das Temperaturprofil im Festbett zu stabilisieren. Ohne diesen Effekt würde die Temperatur im Reaktor während der Beladung lokal stark abfallen, was die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamen und einen autothermen Betrieb erschweren würde.

Hochfengase enthalten oft Spuren von Schwefelwasserstoff (H₂S) oder Carbonylsulfid (COS) im Konzentrationsbereich von 100 ppm. Diese führen zur Bildung von Eisensulfiden. Schwefel besetzt die aktiven Zentren an der Oberfläche des Eisenoxidmaterials und verändert die elektronische Struktur der umliegenden Eisenatome, wodurch die Spaltung von Wasserdampf zu Wasserstoff kinetisch gehemmt wird. Die Aktivierungsenergie (E_A) für den Ladungstransfer an der Grenzfläche steigt massiv an, die Spaltung der O-H Bindung wird gehemmt und die Reaktionsrate nach Arrhenius stark reduziert. Die Interaktion von Schwefelwasserstoff (H₂S) mit Eisenoxid (FeO) kann zur Bildung einer stabilen Schicht aus Eisensulfid (FeS) führen. Die entstehende FeS-Schicht fungiert als Diffusionsbarriere. Wüstit ist hochgradig defektstrukturiert, ein p-Typ-Halbleiter mit Kationenleerstellen. Dies ermöglicht eine schnelle chemische Diffusion von Sauerstoffionen und Eisenkationen. Der Koeffizient $D_{0,FeO}$ liegt typischerweise im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-9} cm²/s. FeS weist zwar eine extrem hohe Diffusionsrate für Eisenkationen auf, aber die Löslichkeit und Diffusivität von Sauerstoffanionen im FeS-Gitter ist geringer. Der Koeffizient $D_{0,FeS}$ sinkt hierbei auf Werte von 10^{-12} bis 10^{-15} cm²/s. Dies liegt darin begründet, da das FeS-Gitter geometrisch auf die signifikant größeren Schwefel-Anionen optimiert ist, weshalb für die kleineren Sauerstoff-Ionen keine energetisch stabilen Gitterplätze oder Migrationspfade zur Verfügung stehen. Da der Transport von Sauerstoff-Ionen zur Wahrung der Ladungsneutralität an den Fluss von Elektronen oder Defektelektronen gekoppelt ist, bildet die FeS-Phase eine elektrochemische Barriere. Die energetische Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern im Sulfid-Subgitter und den Sauerstoffanionen ist so ungünstig, dass der gekoppelte Ladungstransport nahezu vollständig zum Erliegen kommt. Auf morphologischer Ebene kann die Sulfidbildung zu einer Volumenexpansion führen (Pilling-Bedworth-Verhältnis), welche die Mikroporosität des Eisenoxidmaterials reduziert. Dies erhöht die Tortuosität für den Gastransport, wodurch der Zugang des Wasserdampfs zu tiefer liegenden aktiven Schichten blockiert wird. Die Sulfidierung ist bei Betriebstemperaturen von 850 °C thermodynamisch begünstigt. Während Kohlenstoff durch Dampf relativ leicht vergast werden kann, ist die Regeneration der sulfidierten Oberfläche erschwert. Die Bindungsenergie der Fe-S-Bindung erfordert, dass der Schwefel erst bei deutlich höheren Temperaturen als 850 °C oder durch oxidative Behandlung desorbiert werden kann.^[17]

Während die Betrachtung von Schwefel aufgrund seiner kinetischen Oberflächenblockade für die Reaktivität des Prozesses essenziell ist, muss Phosphor zwingend als zweite kritische Komponente evaluiert werden, da er im Gegensatz zur reinen Passivierung eine irreversible Gefügeveränderung bewirkt. Im Hochfengas liegt Phosphor primär in Form von gasförmigem

Phosphin (PH_3) oder feinsten oxidischen Stäuben (P_2O_5) vor, wobei die Konzentrationen je nach Erzzusammensetzung und Koksqualität typischerweise zwischen 0,1 und 10 ppm schwanken. Aufgrund der hohen Affinität von Eisen zu Phosphor führt die Adsorption von PH_3 zur Bildung stabiler, intermetallischer Phasen (Fe_3P), die sich bevorzugt an den Korngrenzen anreichern. Diese Ausscheidungen besitzen eine höhere Härte und geringere Duktilität als die Eisenmatrix, was die Kohäsion des Gefüges schwächt und unter thermischer Wechselbelastung die Neigung zur mechanischen Desintegration erhöht. Während Kohlenstoffablagerungen prozesstechnisch regenerierbar sind, führt die Phosphidbildung zu einer stetigen Degradation der mechanischen Belastbarkeit.

Neben den Einflüssen von Schwefel und Phosphor stellt insbesondere die Interaktion mit Chlor aufgrund der hohen Reaktivität gegenüber den reduzierten Eisenphasen einen kritischen Degradationspfad dar. Die Degradation eisenbasierter Oxygen Carrier basiert hierbei auf der chemischen Mobilisierung des Eisens und dessen simultaner Phasenumwandlung im zyklischen Prozess. Während die oxidierten Phasen eine kinetische Stabilität gegenüber Chlorwasserstoff aufweisen, reagiert die reduzierte Phase Wüstit exotherm zu Eisen(II)-chlorid (FeCl_2). Dieses FeCl_2 sublimiert bei prozesstypischen Temperaturen ($\geq 700\text{ °C}$), was einen irreversiblen Massenverlust der aktiven Sauerstoffaustauschkomponente über die Gasphase herbeiführt. Ein verfahrenstechnischer Aspekt ist die thermodynamisch bedingte Reversibilität, während einer Oxidation mit Luft: Ohne die Zufuhr von Luftsauerstoff verbliebe das Chlorid in der reduzierten Gitterstruktur und würde die aktiven Zentren chemisch blockieren. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck erfolgt jedoch eine oxidative Zersetzung des FeCl_2 , da die Bildung der Eisenoxidphasen energetisch bevorzugt ist; dabei wird das Chlor als Cl_2 oder HCl in die Gasphase freigesetzt. Diese chemische Regeneration bewirkt jedoch keine morphologische Restrukturierung; sie entfernt zwar die Fremdatome, kann aber die durch Sintern entstandenen Gefügeschäden nicht rückgängig machen. Der zyklische Chlortransfer reduziert die Sauerstofftransportkapazität somit dreifach: Erstens hemmen intermediär gebundene Chloridionen die Gitterdiffusion, zweitens induziert die Bildung niedrigschmelzender Eutektika eine irreversible Porenverengung, welche die spezifische Oberfläche dauerhaft minimiert, und drittens führt die Sublimation des flüchtigen FeCl_2 zu einem permanenten Verlust an aktiver Kontaktmasse.^[18]

Alkalimetalle induzieren durch Bildung niedrigschmelzender Eutektika mit der Oxidmatrix eine verstärkte Sinterneigung bei 850 °C , was eine irreversible Verglasung der Porenstruktur sowie eine signifikante Erhöhung des diffusionslimitierenden Stofftransportwiderstands zur Folge hat. Parallel dazu wirken Cyanid-Spezies als oberflächenaktiv, die durch Chemisorption an den aktiven Zentren der Eisenphase die Dissoziation der Reduktionsgase behindern und das Risiko einer kohlenstoffinduzierten Desintegration (Metal Dusting) erhöhen. Die resultierende Gitterverzerrung durch Interkalation von Alkali-Ionen in die Wüstit-Phase führt zudem zu makroskopischem Schwellen und einem Verlust der mechanischen Abriebfestigkeit.^[19]

Wenn im Hochofenbetrieb auch Koksofen- und/oder Ergas verwendet wird, enthält das Gichtgas auch Methan ($\sim 1\%$) und Teere. Bei 850 °C wirkt das Eisen/Eisenoxid-Bett als Katalysator für das Cracken. Die aktiven Zentren bewirken eine Dissoziation von Methan. Das CH_4 -Molekül wird schrittweise dehydriert, bis reiner Kohlenstoff auf der Oberfläche verbleibt. Im Gegensatz zur Boudouard-Reaktion, die bei hohen Temperaturen thermodynamisch eher unterdrückt wird, ist das Methan-Cracken endotherm. Sobald durch die Reaktion mit Wasserdampf Wasserstoff entsteht, reagiert dieser in einer Sekundärreaktion mit dem festen Kohlenstoff. In der Entladung des Chemical-Loopings kann auch Methan entstehen.^[20]

I. Hauptreaktionen der Beladungsphase (Reduktion)

Die folgenden Reaktionen beschreiben den Übergang des Sauerstoffträgers in den reduzierten Zustand, wobei die hauptsächliche Reduktionsarbeit von Kohlenmonoxid geleistet wird. Wüstit wird hier vereinfacht als FeO definiert.

Reduktion mit Kohlenmonoxid (leicht endotherm)



Reduktion mit Wasserstoff (stark endotherm)



Wassergas-Shift-Reaktion (exotherm)



II. Kohlenstoff-Nebenreaktionen während der Beladung

Als thermodynamischer Synergist maximiert Kohlenstoff durch exotherme Reduktionsunterstützung zwar die theoretische Wasserstoffausbeute, fungiert jedoch gleichzeitig als systemimmanenter Degradationsfaktor, dessen katalytische Rußbildung und interstitielle Gitterverspannung sowohl die Produktreinheit als auch die strukturelle Integrität des Eisenoxidmaterials limitieren kann.

Boudouard-Reaktion (stark exotherm)



Zementit-Bildung (stark exotherm)



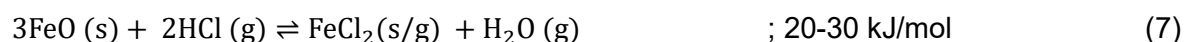
Methan-Cracken (stark endotherm)



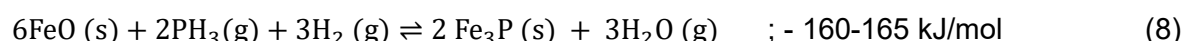
III. Chemische Degradation durch Sekundärphasenbildung mit Fremdelementen

Die Fremdelement-induzierte Gefügedegradation manifestiert sich durch Chlorid bedingten Materialschwund infolge flüchtiger Phasen, phosphorinduzierte Gefügeversprödung sowie eine kinetische Hemmung der reaktiven Oberflächen durch Schwefelpassivierung und die Gitterverzerrung durch Interkalation.

Eisenchlorid-Bildung (endotherm)



Eisenphosphid-Bildung (stark exotherm)



Eisensulfid-Bildung (exotherm)



Interkalationsreaktion, z. Bsp. mit Kalium (stark exotherm)



3.2 Entladungsprozess im Chemical Looping

Die Entladung des Chemical Loopings definiert sich in der Oxidation der vorher reduzierten Eisenoxidmaterials zur Wasserstoffgenese. Durch die Injektion von Wasserdampf wird das Wüstit-Gitter bei 850 °C unter Freisetzung von Wasserstoff zu Magnetit oxidiert, wobei die Reaktion eine moderate Exothermie von $\Delta_R H \approx -62$ kJ/mol aufweist.

Da eine In-situ-Analytik des lokalen Umsatzes innerhalb der blickdichten Schüttung technisch nicht realisierbar ist, soll die Steuerung der instationär wandernden Reaktionsfront über modellbasierte Soft-Sensoren im Projekt H2Loop erfolgen. Diese berechnen auf Basis von Stoff- und Energiebilanzen den axialen Fortschritt der Oxidationszone anhand externer Parameter wie der Wandtemperatur sowie des Produktgasprofils und nutzen dieses dynamische Prozessmodell, um den Durchbruchzeitpunkt vorauszuberechnen. Durch diese prädiktive Steuerung noch vor dem physisch messbaren Austritt des Wasserdampfs wird die sensorbedingte Totzeit eliminiert, wodurch die Zielreinheit von >99,9 % Wasserstoff auch bei transienten Lastzuständen proaktiv gewahrt wird.

Ein entscheidender Vorteil des H2Loop-Verfahrens liegt in der hohen Selektivität der Gasphasentrennung bei korrekter Betriebsweise im thermodynamischen System Fe-O-C-H: die einzige im generierten Wasserstoffstrom verbliebene Verunreinigung ist Wasserdampf. Die Aufreinigung erfolgt dabei technologisch effizient und kostengünstig durch eine mehrstufige Kondensation, bei der der überschüssige Dampf durch Abkühlung unter den Taupunkt abgeschieden wird. Dieser Prozessschritt liefert nicht nur hochreinen, trockenen Wasserstoff für die direkte Injektion in die DRI-Anlage oder den Hochofen, sondern ermöglicht zudem die Rückführung des kondensierten Wassers direkt in den Dampferzeuger. Ein wesentlicher verfahrenstechnischer Vorteil besteht weiterhin darin, dass die oxidative Entladung unter Verwendung von Druckwasserdampf erfolgt, was unmittelbar zur Bereitstellung von Druckwasserstoff führt. Da zudem das Produktgas den Reaktor mit Temperaturen von über 700 °C verlässt, wird ein erhebliches Maß an fühlbarer Wärme im System gehalten. Dieser heiße Druckwasserstoff kann ohne energetisch aufwendige Zwischenverdichtung und mit moderater Wiederaufheizung auf Prozesstemperatur direkt in eine Direktreduktionsanlage (DRI) eingespeist werden. Ebenso effizient gestaltet sich die Zuleitung zur Verdichterstation der Injektionslanzen des Hochofens, wo der Wasserstoff als heißes Reduktionsgas gemeinsam mit Koksgas oder Erdgas direkt eingeblasen werden kann.

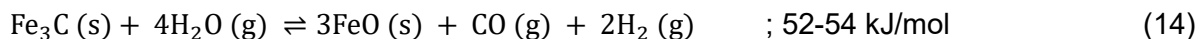
IV. Hauptreaktion der Entladungsphase (Oxidation)

Oxidation mit Wasserdampf



V. Kontamination während der Entladung

Während in der Beladungsphase die Kohlenstoffeinlagerung und Karbidbildung dominieren, führen, können in der Entladungsphase folgende Kontaminationsreaktionen zur Mobilisierung des gespeicherten Kohlenstoffs auftreten und damit zur Verunreinigung des Produktgases führen.

Heterogene Wassergas-Reaktion (stark endotherm)**Methanisierung** (stark exotherm)**Karbid-Zersetzung** (endotherm)

Für das Chemical Looping Verfahren ist das Baur-Glaessner-Diagramm, referenziert in **Abbildung 2**, eine praktische Entscheidungsgrundlage, da es das thermodynamische Potenzial des Gichtgases quantifiziert und die theoretischen Grenzwerte für die Reduktion (Speicherung) und Oxidation (H_2 -Freisetzung) definiert. In der thermodynamischen Betrachtung des System Fe-O-C-H gemäß dem Baur-Glaessner-Diagramm fungiert der Gas Oxidation Degree (GOD) als summarischer Zustandszeiger für das chemische Gleichgewicht, wobei die nahezu isozentrische Lage der Gleichgewichtskurven von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ und CO/CO_2 bei 850°C eine phasenstabile Definition des Arbeitsfensters (GOD 0,4 bis 0,6) allein über das Verhältnis oxidiertes zu reduzierender Spezies erlaubt. Differenziert wird die Äquivalenz der Reduktionsmittel jedoch durch die Reaktionsenthalpie, die Diffusionskinetik und die Festphasenmorphologie: Während die exotherme CO-Adsorption die thermische Stabilität des Festbetts stützt, wirkt die endotherme H_2 -Reduktion lokal kühlend, kompensiert dies jedoch durch eine signifikant höhere effektive Diffusionsrate in den Makroporen der Pellets aufgrund des geringeren molekularen Stoßquerschnitts. Das Kationendefizit x im gebildeten Wüstit (Fe_{1-x}O), welches die Nicht-Stöchiometrie des Gitters beschreibt, sowie die resultierende Porosität des reduzierten Gefüges hängen maßgeblich vom H_2/CO -Verhältnis ab, da Wasserstoff die Ausbildung einer offenzelligen Porenstruktur begünstigt, wodurch der Stofftransportwiderstand für die nachfolgende Dampfoxidation minimiert wird.

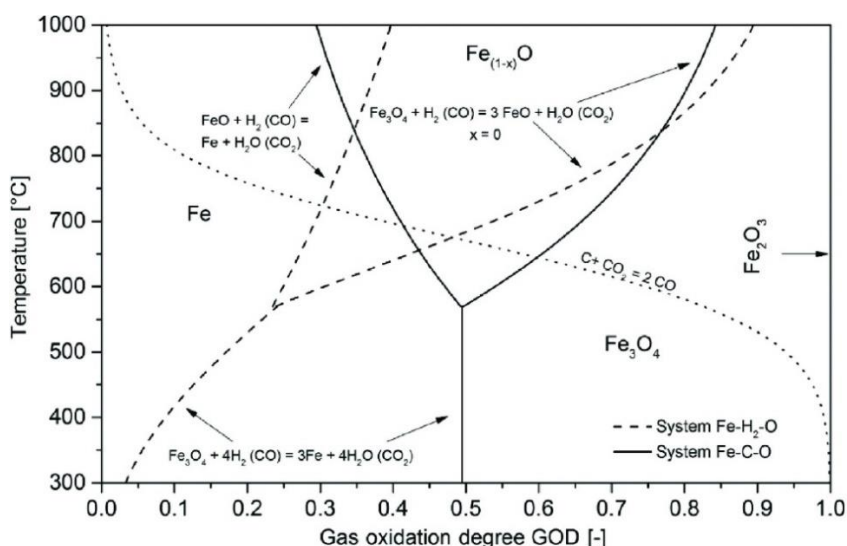


Abbildung 2: Baur-Glaessner-Diagramm für das Fe-O-H₂- und Fe-O-C-System einschließlich des Boudouard-Gleichgewichts für 1 bar und eine Kohlenstoffaktivität von 1. GOD ist das Verhältnis zwischen oxidiertem Gas und der Summe aus oxidierbarem und oxidiertem Gas, d. h., niedrige GOD-Werte haben eine große Reduktionskapazität. Reproduziert unter den Bedingungen der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz.^[21] Copyright 2019, die Autoren. Veröffentlicht von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Somit determiniert der GOD zwar die thermodynamische Erreichbarkeit der Wüstt-Phase, während die spezifische Gaszusammensetzung die prozesstechnische Limitierung durch den gekoppelten Wärme- und Stofftransport definiert wird.

In der thermodynamischen Modellierung mittels FactSage, unter Verwendung der Datenbanken FactPS, FToxid und FSstel, zeigt sich, dass die Anwesenheit von Wasserstoff die Stabilitätsbereiche der metallischen Phase gegenüber den Oxidphasen signifikant vergrößert. Dies belegt, dass H_2 im Kontext der Eisenreduktion ein thermodynamisch potenteres Reduktionsmittel als CO darstellt. Durch die Integration von Wasserstoff in die Gasmischung verschiebt sich die Boudouard-Kurve im Vergleich zu einem reinen $Fe-CO-CO_2$ -System. Um die komplexen Wechselwirkungen eines $CO-H_2$ -Mischgases berechenbar zu machen, wird ein Modellansatz gewählt, bei dem die Verhältnisse der reduzierten zu den oxidierten Spezies (CO/CO_2 und H_2/H_2O) als Fixpunkte definiert werden. Bei einem extrem niedrigen Eisen-zu-Gas-Verhältnis von 0,0001 lassen sich so die reinen Gleichgewichtszustände der Gasatmosphäre isolieren. Diese Methodik erlaubt es quasibinäre Subsysteme zu definieren und Reduktionskraft des Gichtgases zu steuern. Die Prozessführung muss dabei so kalibriert werden, dass eine maximale Reduktion des Festbettes erreicht wird, während das System gleichzeitig stabil oberhalb der Boudouard-Kurve verbleibt, um die strukturelle Integrität des Sauerstoffträgers vor Kohlenstoffablagerungen zu schützen. Die thermodynamischen Stabilitätsbereiche der Eisenphasen in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad der Gasphase sind in **Abbildung 3** illustriert.

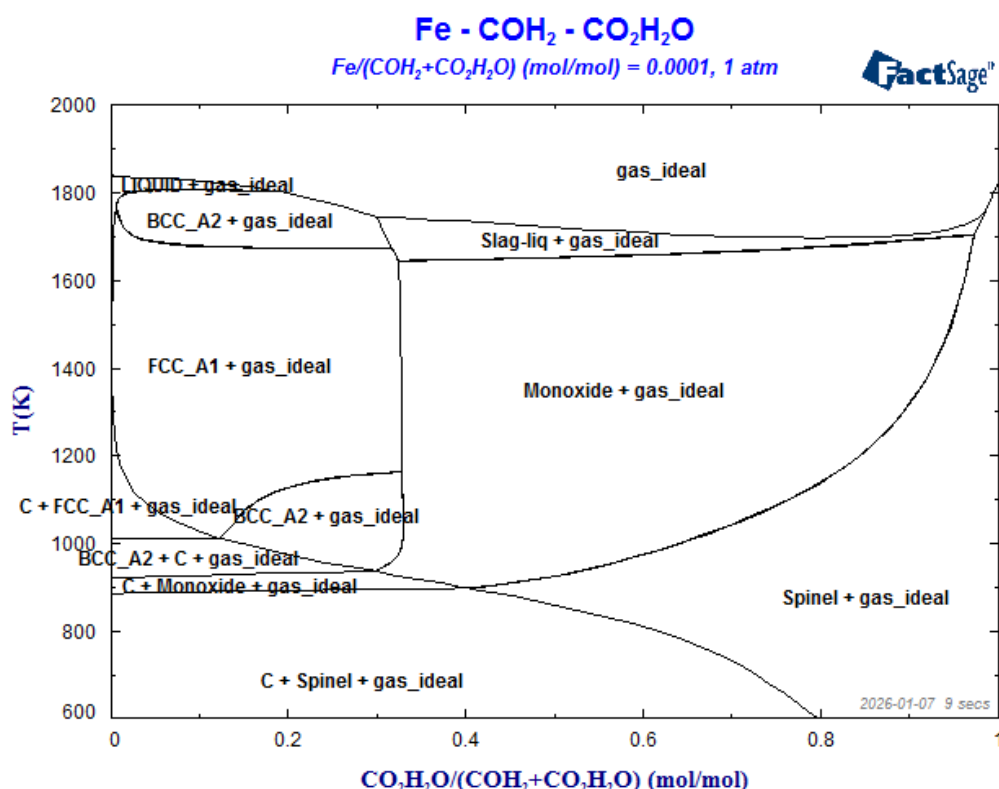


Abbildung 3: Thermodynamisches Phasendiagramm des Systems Fe-C-O-H in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Oxidationsgrad der Gasphase. Das Phasendiagramm zeigt die Stabilitätsbereiche der Eisenphasen (BCC, FCC, flüssig) sowie der Oxidphasen (Monoxid/Wüstt, Spinel/Magnetit) bei einem fixierten Metall-zu-Gas-Verhältnis von 0,0001. Die untere linke Grenzlinie markiert die Boudouard-Kurve, unterhalb derer fester Kohlenstoff (C) als Graphit stabil ist. Das Diagramm verdeutlicht das für den Chemical-Looping-Prozess kritische Gleichgewicht zwischen der Reduktion der Oxide zu metallischem Eisen und der Vermeidung von Kohlenstoffabscheidungen bei sinkenden Temperaturen. Berechnet mit FactSage 8.2 (Datenbanken FactPS, FToxid und FSstel). [22]

3.3 Wasserstoffverwertung aus dem Chemical Looping

Der Einsatz CO-reicher Gase erfordert bei 850 °C ein exaktes Management der Kohlenstoffaktivität innerhalb des Wüstst-Stabilitätsfeldes. Da das Reduktionspotenzial herkömmlicher Gichtgase eine vollständige Metallisierung nicht ermöglicht, liegt der Fokus auf der Unterdrückung der Boudouard-Reaktion und der daraus resultierenden Eisenkarbidbildung (Fe_3C). Die Akkumulation von intermediärem Kohlenstoff führt in der Oxidationsphase unweigerlich zur Freisetzung von CO_x und CH_4 gemäß der Wassergas-Reaktion und Methanisierung. Die Prozessintegrität erzwingt daher ein thermodynamisches Fenster, das den Sauerstofftransfer maximiert, ohne die kinetische Schwelle zur Rußbildung oder Karbidisierung zu überschreiten, um die geforderte Wasserstoffreinheit zu gewährleisten.

Mit der Produktion des Wasserstoffs ergeben sich unterschiedliche Verwertungspfade, die die ökonomische Resilienz des Standorts stärken. Der generierte Wasserstoff kann drei unterschiedlichen Verwendungen zugeführt werden:

Erstens in die interne Produktveredelung (Wärmebehandlung und Sekundärmetallurgie), um den externen Wasserstoffbezug zu minimieren. Hierbei kann < 1% des Gichtgases für das Chemical-Looping verwendet werden, um 300 – 500 t Wasserstoff im Jahr der Stahlhütte zur Verfügung zu stellen. Abhängig von internen Qualitätsanforderungen muss der Wasserstoff in diesem Anwendungsfall zusätzlich getrocknet werden, um den Restwassergehalt auszutreiben.

Zweitens kann der Wasserstoff im Hochofen selbst eingesetzt werden. Die Injektion des Wasserstoffs in den Hochofen schließt einen stofflichen Kreislauf, substituiert den Koksbedarf direkt und senkt die CO_2 -Intensität der Primärroute ab. Der daraus resultierende Wasserstoffschlupf im Gichtgas geht dabei nicht verloren, sondern wertet das Reduktionspotenzial des Gichtgases für die erneute Beladung des Chemical-Loopings auf. Diese Kopplung definiert das Gichtgas weiter von einem Nebenprodukt zu einem Energieträger innerhalb eines geschlossenen Kohlenstoff- und Wasserstoffzyklus. Der zweite Anwendungsfall ist primär durch die ökonomische Verfügbarkeit und die spezifischen Kosten des Wasserdampfs begrenzt und liegt nach eigenen Betrachtungen zwischen 10-15 t/h Satttdampf bzw. 1-1,5 t/h Wasserstoffherzeugung. Es entsteht eine energetische Konkurrenzsituation am Standort zur elektrischen Eigenversorgung, die in einem Gesamtkonzept gelöst werden muss: Bevor der Dampf als Edukt in die Entladungsphase des Chemical-Loopings geleitet wird, sollte dieser idealerweise über eine Gegendruckturbine geleitet werden, um die Druckdifferenz zur Stromerzeugung zu nutzen. Die Herausforderung besteht darin, den Dampf nach der energetischen Nutzung auf einem für die Oxidation ausreichenden Druckniveau zu halten.

Den volumenmäßig bedeutendsten Anwendungsfall stellt die dritte Option, die vollständige stoffliche Verwertung des Gichtgases unter Aufrechterhaltung des Hochofenbetriebs, dar. In diesem Szenario wird das gesamte anfallende Gichtgasvolumen – abzüglich des für den Betrieb der Winderhitzer notwendigen Anteils von 25–35 % – als Eduktstrom für den Chemical-Looping-Prozess genutzt, um Wasserstoff für eine Direktreduktionsanlage zu produzieren. In diesem Pfad wird ein geschlossener Ressourcenkreis abgebildet, bei dem der in der DRI-Anlage anfallende Prozessdampf als Edukt zurück in die Oxidationsphase des H2Loop-Verfahrens geführt wird.

Diese Verwertung ermöglicht es, Wasserstoffgestehungskosten von 2–3 €/kg zu realisieren und so die Wettbewerbsfähigkeit der defossilisierten Stahlroute zu sichern. Durch diese

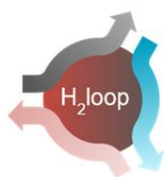
synergetische Kopplung können parallel zwei Roheisen-Routen betrieben werden, wobei die wirtschaftliche Implementierung einer wettbewerbsfähigen Direktreduktionsanlage (DRI) ermöglicht wird. Durch den Parallelbetrieb von Hochofen und DRI-Anlage entsteht eine maximale Flexibilität im Rohstoffeinsatz: Das System kann dynamisch auf Schwankungen in der Verfügbarkeit von Koks, Erdgas oder elektrischem Strom reagieren, indem die Wasserstoffmengen bedarfsgerecht zwischen der Koks-Substitution im Hochofen und der Primärreduktion in der DRI-Anlage verschoben werden.

Schließlich könnte das Chemical-Looping-Verfahren für die Bereitstellung von Wasserstoff für die Vermarktung als hochwertiges Druckgas in Betracht gezogen werden. Da der Oxidationsschritt des Oxygen Carriers räumlich und stofflich vollständig von der kohlenstoffhaltigen Gichtgasatmosphäre entkoppelt ist, entfällt die beim Steam-Reforming oder bei der partiellen Oxidation notwendige, energetisch aufwendige Abtrennung von den Begleitkomponenten CO, CO₂ und N₂. Der primäre Aufbereitungsaufwand liegt in der Entfernung des überschüssigen Wasserdampfs. Durch die separate Abführung des CO₂-reichen Abgases im Reduktionsschritt kann in der eigenständigen Oxidation der Wasserstoff ohne zusätzliche Trennverfahren als „low-carbon hydrogen“ zertifiziert werden. Dies erlaubt eine Positionierung auf dem freien Markt, wo deutlich höhere Margen als bei der stofflichen und/oder energetischen internen Nutzung erzielt werden könnten.

Danksagung

Die Autoren danken der Europäischen Union für die Unterstützung des Vorhabens „Sustainable decarbonisation of integrated steel plants by hydrogen production from chemical looping“ (Kurztitel: H2Loop) im Rahmen des Research Fund for Coal and Steel (RFCS) Programms unter dem Förderkennzeichen 101193354.

Die geäußerten Ansichten und Meinungen sind ausschließlich die der Autoren und spiegeln nicht notwendigerweise die der Europäischen Union oder der Europäischen Exekutivagentur für Klima, Infrastruktur und Umwelt (CINEA) wider. Weder die Europäische Union noch die Bewilligungsbehörde können für diese haftbar gemacht werden.



Referenzen

- [1] B. Moghtaderi, "Review of the chemical looping process for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 397–414, 2012.
- [2] S. Noorman, J. Van Sint Annaland, and J. A. M. Kuipers, "Packed bed chemical-looping processes: Thermodynamic analysis and reactor simulations," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, pp. 200–210, 2011.
- [3] J. Göthel, K. J. Burkmann, and O. Volkova, "Review and Evaluation of Ceramic-Stabilized Iron Oxides for Use as Energy Storage Based on Iron-Steam Process," *Steel Research Int.*, vol. 96, no. 5, Art. no. 2400265, 2025.
- [4] M. Fernández-Téllez, et al., "Iron-based oxygen carriers for hydrogen production via chemical looping: Review and evaluation," *Fuel Processing Technology*, vol. 213, 106658, 2021.
- [5] S. Farooq et al., "Chemical looping for hydrogen generation from industrial waste gases: Process feasibility and integration," *Energy Conversion and Management*, vol. 252, 115012, 2022.
- [6] C. Pfeifer and H. Hofbauer, "Integrating chemical-looping processes into industrial gas networks: Exergy analysis and system optimization," *Journal of Cleaner Production*, vol. 308, 127302, 2021.
- [7] R. Knödseder, W. Hofbauer, and M. Fuchs, "Evaluation of iron-oxide-based oxygen carriers for chemical looping gas conversion: Reaction kinetics, stability and sulphur tolerance," *Energy Technology*, vol. 9, no. 11, 2100555, 2021.
- [8] M. Larsson, M. Ryman, and K. Wang, "Energy system modelling of integrated steel plants: Options for hydrogen integration," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 5, pp. 345–358, 2019.
- [9] A. Rechberger, R. Kunde, and H. Rechberger, "Carbon and energy flows in the integrated steel mill: Potential for hydrogen-based transition," *Metallurgical Research & Technology*, vol. 117, no. 1, 109, 2020.
- [10] A. Babich and D. Senk, "Hydrogen injection into blast furnaces: Operational limits, reduction behaviour, and industrial experience," *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 48, no. 6, pp. 581–590, 2021.
- [11] K. Meijer, "Blast furnace operation with H₂-rich gas injection: A thermodynamic and kinetic analysis," *Steel Research International*, vol. 92, no. 10, 2100178, 2021.
- [12] Europäische Kommission (2025): Sustainable decarbonisation of integrated steel plants by hydrogen production from chemical looping (H2loop, ID: 101193354). EU Funding & Tenders Portal. Verfügbar unter: <https://ec.europa.eu/info/funding-tenders/opportunities/portal/screen/opportunities/projects-details/43252449/101193354/RFCSS2027?isExactMatch=true&frameworkProgramme=43252449&order=DESC&pageNumber=1&pageSize=50&sortBy=title> (Aufgerufen am 30. November, 2025)
- [13] Y. Sun, Z. Wu, X. Li, and K. Cen, "Effect of dust and impurities in steelworks gases on performance of iron-based oxygen carriers," *Fuel*, vol. 244, pp. 337–348, 2019.
- [14] H. Wang, X. Li, and J. Xu, "Long-term cycling stability of iron oxide oxygen carriers under high-frequency redox operation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, 131103, 2022.
- [15] Y. I. Korobeinikov, A. Meshram, C. Harris, O. Kovtun, J. Govro, R. J. O'Malley, O. Volkova, and S. Sridhar, "Reduction of Iron-Ore Pellets Using Different Gas Mixtures and Temperatures," *Steel Research International*, vol. 94, no. 10, Art. no. 2300066, 2023.
- [16] Q. Chen, S. Hu, Q. Xu, S. Su, Y. Wang, K. Xu, L. He und J. Xiang, "Steam synergic effect on oxygen carrier performance and WGS promotion ability of iron-oxides," *Energy*, vol. 215, Art. no. 119117, 2021.
- [17] H. Wang, G. Liu, A. Veksha, A. Giannis, T.-T. Lim und G. Lisak, "Effective H₂S control during chemical looping combustion by iron ore modified with alkaline earth metal oxides," *Energy*, vol. 218, Art. no. 119548, 2021.
- [18] A. K. Dubey und D. Mei, "Interaction between alkali chlorides and ilmenite in chemical looping combustion," *Energy & Fuels*, vol. 38, no. 18, pp. 17978–17994, 2024.
- [19] H. Liang, Y. Wang, J. Wu und Z. Hu, "Effect of alkali metals and alkaline earth metals on promotion and agglomeration of Fe-based oxygen carrier during chemical looping gasification," *Fuel Processing Technology*, vol. 244, Art. no. 108756, 2024.
- [20] M. Zhu et al., "Carbon formation on iron-based oxygen carriers during methane reduction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 330, pp. 316–323, 2017.
- [21] D. Spreitzer und J. Schenk, "Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review," *Steel Research International*, vol. 90, no. 10, Art. no. 1900108, 2019.
- [22] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Deckerov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer und M.-A. van Ende, "FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016," *Calphad*, vol. 54, pp. 35–53, 2016.