



(10) **DE 10 2016 223 694 A1** 2018.05.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 223 694.6**

(22) Anmeldetag: **29.11.2016**

(43) Offenlegungstag: **30.05.2018**

(51) Int Cl.: **C09K 5/10 (2006.01)**

C07C 29/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

Übler, Matthias, 92289 Ursensollen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

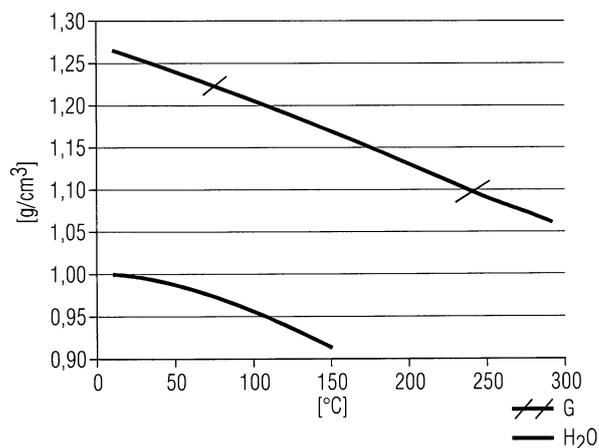
US	2008 / 0 315 152	A1
US	2011 / 0 083 459	A1
US	2012 / 0 266 614	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verwendung von, insbesondere bei einer Biodieselherstellung erzeugtem, Glycerin**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von, insbesondere bei einer Biodieselherstellung einer Biodieselraffinerie hergestelltem, Glycerin als Energiespeichermaterial zur Wärmespeicherung und/oder Strombereitstellung.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Verwendung eines Energiespeichermaterials.

[0002] Wasser ist aufgrund seiner hohen spezifischen Wärmekapazität von über $4\text{ J/g}\cdot\text{K}$ im flüssigen Zustand, seiner niedrigen dynamischen Viskosität, der quasi unbegrenzten Verfügbarkeit, der toxikologischen Unbedenklichkeit sowie Nichtbrennbarkeit das am meisten verwendete sensible Speichermedium, sowohl für den privaten Gebrauch als auch in der Kraftwerks- und Fernwärmetechnik.

[0003] Insbesondere in urbanen Umgebungen ist die Bereitstellung von fühlbarer Wärme mittels heißen Wassers ab dem Kraftwerkskomplex hin zu den Verbrauchern nahezu ausschließlich über Fernwärmespeisung realisiert. Dabei wird Wasser, idealerweise bis knapp unterhalb von 100°C , dem Siedepunkt bei Umgebungsdruck, in großvolumigen Fernwärmehotwasserspeichern kraftwerksseitig aufgeheizt und zur späteren Verwendung vorgehalten. Auch ist es möglich, überschüssigen Strom aus Wind- und Photovoltaikanlagen bzw. günstigen Nachtstrom dort einzuspeichern. Über Zuleitungen und lokale Wärmetauscher wird das Heißwasser zu den Verbrauchern unter Druck zugeleitet und dort bei Bedarf entgeltlich beispielsweise für Heizzwecke fühlbar entladen. Um höhere Wärmen in derselben Tankgeometrie einzuspeichern zu können, sind ebenso Fernwärmehotwasserspeicher mit Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C in Gebrauch. Dabei kommen u.a. Drucktanks zum Einsatz, die - gleichsam einem Schnellkochtopf - den Innendruck oberhalb des eigentlichen Dampfdruckes des Wassers halten. So verbleibt das Wasser oberhalb von 100°C einphasig-flüssig. Besonders wünschenswert ist es demnach, die Einspeichertemperatur in derartigen Speichertanks signifikant zu erhöhen, ohne zu den kostenintensiven, druckausgelegten Tankdesigns wechseln zu müssen.

[0004] Neuerdings werden ThermoCline-artverwandte Typen verwendet, in denen Heißwasser mit Temperaturen oberhalb von 100°C mit Wasser deutlich unterhalb von 100°C überschritten wird. Auf diese Weise ist ein druckloses Design möglich, obgleich das Heißwasser mit Temperaturen über 100°C bestrebt ist, in den gasförmigen Zustand zu übergehen. Durch den hydrostatischen Druck der übergeschichteten, kälteren Wassersäule wird das überhitzte Wasser so einphasig-flüssig gehalten und erlaubt höhere Einspeichertemperaturen als bei den drucklos ausgeführten Speichertanktypen mit maximal erlaubten $95\text{--}97^\circ\text{C}$ Wassertemperatur, so genannten Zwei-Zonen-Speichertanks. Ein Beispiel für eine derartige neue Generation von Speichertank ist beispielsweise der vom lokalen Energieversorger in Nürnberg errichtete und mit 70m höchste Fernwärmehotwasserspeicher Deutschlands (Stand: März 2016) mit einem Fassungsvermögen

von ca. 33.000 m^3 Wasser, in dem netto ca. $1500\text{ MWh}_{\text{thermisch}}$ ein- und ausgepuffert werden können. Das Heißwasser wird dabei auf 113°C erhitzt und mit einer $60\text{--}90^\circ\text{C}$ warmen Kaltwasserschicht am Verdampfen gehindert. Über zwei Elektroheizer mit einer Gesamtleistung von $50\text{ MW}_{\text{elektrisch}}$ kann Überschuss-ökostrom temporär beziehungsweise zur Verfügung stehende regenerativ bereitgestellte elektrische Leistung temporär ebenso eingespeichert werden und so das Kraftwerk entlasten. Diese Schichtungsmaßnahme erlaubt demnach einen Anhub der Einspeichertemperatur um ca. $18\text{--}20^\circ\text{C}$ im Vergleich zu einem herkömmlichen drucklosen Fernwärmehotwasserspeicherkonzept. Bei 113°C hat Wasser einen Dampfdruck von ca. $1,25\text{ bar}$, so dass die übergeschichtete, kältere Wassersäule diesen Gegendruck aufrecht erhalten muss, um das Heißwasser am verdampfen zu hindern. Bei diesem zusätzlichen Temperatur-Delta von 20 Kelvin (von angenommenen 95°C auf nunmehr 113°C Endtemperatur), einer weiterhin konstant bei ca. $4,2\text{ J/g}\cdot\text{K}$ angenommenen spezifischen Wärmekapazität und 33.000 m^3 Wasservolumen, entspricht dies ungefähr einer zusätzlich einspeicherbaren Energie von 75 MJ/m^3 (ca. 21 kWh/m^3) und damit rechnerisch total einem Gesamtanhub um ca. $700\text{ MWh}_{\text{thermisch}}$.

[0005] Eine weitere Lösung ist freilich die Verwendung von Drucktanks, die höhere Einspeisetemperaturen erlauben. Drucktanks sind allerdings teuer in der Anschaffung und die Gefahr eines Hüllensbruchs, insbesondere über lange Betriebsdauern, haben zu einer frühzeitigen Abkehr von diesem Typus Fernwärmehotwasserspeicher geführt, so dass praktisch nur noch drucklose Ausführungen im Zonen-Schichtkonzept gebaut werden.

[0006] Die einfachste Lösung zur Erhöhung der Speicherkapazität ist der Aufbau mehrerer druckloser Speichertanks. Hier gibt es zu beachten, dass insbesondere in urbanen Umgebungen oftmals ein Platzmangel herrscht, insbesondere wenn Städte gewachsen sind, Kraftwerke aber schon für gewöhnlich längere Zeit an einem Areal gebaut worden sind. Die Baukosten für den oben genannten Fernwärmehotwasserspeicher des lokalen Energieversorgers in Nürnberg beliefen sich, inklusive der elektrischen Heizer, auf ca. 16 Millionen Euro , wobei 1200 Tonnen Stahl verbaut wurden. Das Speicher-Capex beträgt demnach ca. $10500\text{ EUR/MWh}_{\text{thermisch}}$.

[0007] Wasser ist das Mittel der Wahl, wenn es um die günstige Speicherung und spätere Bereitstellung von Wärme im niedrigen Temperaturbereich geht. Da Wasser jedoch ab 100°C einen Dampfdruck von einem bar annimmt, ist ohne technische Maßnahmen eine deutliche Erhöhung der Einspeichertemperatur weit über 100°C nicht möglich, ohne schlussendlich doch ein Drucktankkonzept verwenden zu müssen. Obgleich die spezifische Wärmekapazität flüssigen

Wassers eine der höchsten und technisch am leichtesten auszubeutende Eigenschaft für eine Speicheranwendung ist, ist die spezifische Dichte mit ca. 1000 kg/m³ relativ gering, so dass die volumetrische Wärmekapazität ca. 4,18 MJ/m³·K bzw. ca. 1,2 kWh/m³·K beträgt.

[0008] Es ist Aufgabe der Erfindung ein Speichermedium mit einer im Vergleich zu Wasser wirksam vergrößerten einspeicherbaren Energiemenge bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur mit geringerer Selbstentzündlichkeit, Entflammbarkeit, Selbsterhaltender Brennbarkeit, dynamischer Viskosität sowie insbesondere für gute Wärmeübergangskoeffizienten bereitzustellen. Das Speichermedium soll einfach und kostengünstig hergestellt werden.

[0009] Es wird vorgeschlagen Glycerin einfach und wirksam als Zwischenenergiespeicher für eine nachfolgende Wärme- und/oder Stromerzeugung zu verwenden. [1] offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Biodiesel.

[0010] Mit Glycerin wird ein flüssiges Speichermedium verwendet, das im Vergleich zu Wasser ähnliche volumetrische Wärmekapazität und ein nahezu vergleichbares Eigenschaftskennwertportfolio aufweist wie Wasser.

[0011] Glycerin ist besonders vorteilhaft hinsichtlich

- geringer, dynamischer Viskosität,
- hoher spezifischer Dichte, hoher spezifischer Wärmekapazität, bzw. ein betragsmäßig großes Produkt aus spezifischer Dichte und spezifischer Wärmekapazität,
- hoher Siedepunkt, und zwar um vieles größer 100°C bzw. ein niedriger Dampfdruck,
- gute bis sehr gute Verfügbarkeit bei geringem, bestenfalls keinem oder gar negativem Preis,
- Nichtbrennbarkeit bzw. Schwerentflammbarkeit und Ungiftigkeit,
- keine bzw. geringe Korrosivität gegenüber herkömmlichen Stählen sowie
- thermische Stabilität bei hohen Temperaturen.

[0012] All diese Anforderungen in einem Material zu vereinen, erschien nahezu unmöglich, insbesondere in Bezug auf die volumetrische Wärmekapazität, den Preis und thermische Maximaltemperatur. Jedoch zeigt es sich, dass insbesondere Glycerin diesen Anforderungen sehr nahe kommt.

[0013] Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird die Verwendung von insbesondere bei einer Biodieselherstellung einer Biodieselfraffinerie hergestelltem Glycerin als Energiespeichermaterial zur nachfolgenden

den Wärmebereitstellung und/oder Strombereitstellung vorgeschlagen.

[0014] Glycerin ist ein seit sehr langer Zeit bekanntes, sehr gut untersuchtes Material, sodass alle thermophysikalischen Kennwerte als Funktion der Temperatur bestens bekannt sind. So besitzt reines Glycerin einen Siedepunkt bei Umgebungsdruck von 290°C und einen Schmelzpunkt von 18°C, wobei Glycerin tendenziell eher unterkühlt, als erstarrt. Die spezifische Wärmekapazität beträgt im Temperaturintervall von 20-200°C 2,40-2,86 J/g·K, bei einer spezifischen Dichte von 1,26-1,13 g/cm³. Damit beträgt das Produkt von spezifischer Dichte und spezifischer Wärmekapazität des Glycerins von 20-200°C temperaturabhängig 3,03-3,24 J/cm³·K und ist, verglichen mit dem von Wasser, im Temperaturbereich von 20-99,5°C mit 4,18-4,04 J/cm³·K zwar ca. 25% geringer, erlaubt aber eine Erhöhung der Einspeichertemperatur um bis zu 150 Kelvin, bei weiterhin drucklosem Betrieb. Glycerin ist als organischer, flüssiger Zucker ein biokompatibles und aus regenerativen Quellen stammendes Material, nicht giftig und besitzt einen Flammpunkt von 177-190°C - die niedrigste Temperatur, bei der ausgasende Volatile mit einer externen Flamme entzündet werden können, ohne dass die Entzündung bei Wegnahme von selbst weiterbrennt - einen Brennpunkt von 204°C - niedrigste Temperatur, bei der eine einmalige, externe Entzündung selbstständig weiterbrennt - und eine Selbstentzündungstemperatur von 430-530°C, je nach Substrat, bzw. 412°C in reinem Sauerstoff bei 1 bar. Glycerin gilt daher als nicht brennbar. Die dynamische Viskosität reinen Glycerins ist unterhalb von 110°C im einstelligen mPa·s-Bereich und damit per Definition wasserähnlich.

[0015] Rohglycerin aus der weltweiten Biodieselherstellung ist ein sehr günstiges, oftmals kostenloses Abfallprodukt, das Biodieselhersteller abzugeben versuchen. Da die Biodieselproduktion weltweit und auf sehr lange Sicht ansteigen wird und eine unüberschaubare Vielzahl an Firmen Biodiesel aus unterschiedlichsten Naturölquellen herstellen, ist es sinnvoll, unter Anbetracht der Reinheit des Rohglycerins und des Preises oder gar Negativpreises strategisch aussichtsreiche Quellen zu selektieren. In diesem Fall ist Bereitstellung von besonders sauberem Rohglycerin seitens des Biodieselherstellers eine klassische „Win-Win-Situation“.

[0016] Rohglycerin ist per se ein toxikologisch unbedenkliches und in großen Mengen verfügbares, bei Raumtemperatur flüssiges Material. Es zeigt im Vergleich zu Wasser eine höhere dynamische Viskosität, allerdings erlaubt es das Anfahren von bedeutend höheren Einspeichertemperaturen bis zu 200-250°C im drucklosen Tankdesign mit dort vorherrschenden Viskositäten im einstelligen mPa·s-Bereich; es verhält sich dort ähnlich wie Wasser. Das mathema-

tische Produkt aus temperaturabhängiger, spezifischer Wärmekapazität und spezifischer Dichte, die so genannte volumetrische Wärmekapazität, ist zwar ca. 25% im Vergleich zu Wasser kleiner, jedoch wird dies durch das größere Temperaturdelta mehr als kompensiert.

[0017] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen werden mit den Unteransprüchen beansprucht.

[0018] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung kann zur Wärmespeicherung des Glycerins mittels eines mit regenerativer elektrischer, insbesondere überschüssiger, Leistung betriebenen Elektroheizers erwärmt werden und insbesondere als Wärmespeicherfluid oder als Wärmeübertragungsfluid verwendet werden.

[0019] Die Verwendung dieses insbesondere im Überfluss vorhandenen Rohglycerins aus der Biodieselproduktion als günstiges bzw. kostenloses und hoch erhitzbares, thermisches Energiespeichermaterial - im Englischen mit Thermal Energy Storage - TES - im Sinne von „Power-2-Heat“ für eine spätere Wärmeverfügbarkeit (Dispatchability) beispielsweise als Fernwärmeüberträgerfluid, ist ein Anwendungsszenario dieser Erfindung. Analog zu Wasser in Fernwärmespeichern ist überschüssiger Ökostrom mittels Elektroheizer ein energetischer Eintrag in das Speichermaterial möglich. Dies betrifft das Konzept Power-2-Heat.

[0020] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann zur Strombereitstellung die gespeicherte Wärme des erwärmten Glycerins, insbesondere mittels eines organischen Rankine-Kreislaufs, rückverstromt werden. Damit ist es ebenso möglich, statt Wärmebereitstellung alleine ebenso die eingespeicherte Wärme wieder rückzuverstromen. Dies betrifft das so genannte Power-2-Heat-2-Power-Konzept.

[0021] Damit ist ebenso das Konzept Power-2-Heat-2-Power, also die etwaige spätere Rückverstromung von Wärme, aus insbesondere überschüssigen Ökostromkapazitäten, ein weiteres Anwendungsszenario dieser Erfindung.

[0022] Gemäß einer weiteren, vorteilhaften Ausgestaltung kann zur Wärmebereitstellung das Glycerin zusammen mit Phasenwechselmaterialien erwärmt und/oder abgekühlt werden. Damit ist eine weitere Möglichkeit zur signifikanten Anhebung der einspeicherbaren Energie eine Kombination der sensiblen, thermischen Be- und Entladung des Glycerins mit Phasenwechselmaterialien, so genannten PCM's. Dabei können Materialien, die einen Phasenwechsel bei einer definierten Temperatur durchführen, beispielsweise beim Schmelzen oder Erstarren, verkapselt, insbesondere in Ausgestaltung von Kugeln, Rohren, Patronen, Fässern, in Kontakt mit dem

Glycerin stehen. Wird das Glycerin im Speichertank beim Laden stetig erhitzt und durchläuft dabei die Schmelztemperatur des damit in Kontakt stehenden PCM-Materials, so verbleibt die Temperatur so lange konstant, bis alles PCM-Material verflüssigt ist. Beim Entladen wird beim Durchschreiten der Erstarrungstemperatur des PCM-Materials, das bevorzugt ohne signifikante Unterkühlung im Bezug zur Schmelztemperatur erstarrt, ebenso die Temperatur konstant gehalten und die gespeicherte Schmelzenthalpie an das im Kontakt stehende Glycerin abgegeben. Auf diese Weise können nicht nur eine oder mehrere ausgeprägte Konstanttemperaturphasen im Tank beim Laden und Entladen realisiert, sondern die eingespeicherte Gesamtenergie zusätzlich bedeutend erhöht werden. In der Regel ist ein weiterer Zuwachs um 100-200 kJ/kg PCM-Material möglich.

[0023] Dass dies ebenso für relativ niedrige Temperaturniveaus technisch problemlos ausführbar ist, zeigen beispielsweise Geothermiekraftwerke mit Energierückgewinnung mittels ORC-Turbinen in Frankreich. Dort wird Wasser aus knapp 5 km Tiefe mit einer Temperatur von 175°C gewonnen und mittels Isobutan als Arbeitsmittel in einem ORC-Kreislauf verstromt. Durch derartige Niedertemperatur-ORC-Anlagen und mit Glycerin als Thermoenergiespeicher-Material ist es möglich, Überschussstrom, der sonst nicht ins Stromnetz eingespeist werden kann oder in Hochzeiten keinen elektrischen Abnehmer findet, als Wärme zwischen zu speichern und bei Bedarf später wieder rückzuverstromen. Nachteilig sind die geringen Wirkungsgrade, so dass eine derartige Speicherkette lediglich zur Pufferung nichtspeicherbaren, grünen Energieüberschüssen und/oder Energiepeaks verwendbar ist.

[0024] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann als Phasenwechselmaterial ein organisches Material, insbesondere Paraffin, Wachs, dimensionsstabiles HDPE, Trans-Polybutadien und/oder organisches Material, insbesondere Salzhydrate, wasserfreies Salz, eine Salzmischung, verwendet werden.

[0025] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann das Glycerin bei einer phasenkatalytischen Umesterung von Fetten und/oder Ölen mittels Methanol zu Festsäuremethylestern als Rohglycerin hergestellt worden sein.

[0026] Die weltweit sich rasant steigernde und politisch gewollte Herstellung von so genannten Biokraftstoffen zur Verstreckung von aus fossilen Energieträgern gewonnenen Kraftstoffen basiert zum größten Teil auf dieser basenkatalytischen Umesterung von Fetten und Ölen mittels Methanol zu Festsäuremethylestern, die im Englischen mit FAME abgekürzt werden bzw. eben als „Biodiesel“ bezeichnet werden, und dem Nebenprodukt Glycerin. So entste-

hen pro Tonne Biodiesel ca. 100kg Rohglycerin, für das keine Verwendung besteht und zwangsläufig anderen Materialkreisläufen zugeführt werden muss. Im Jahre 2012 wurden weltweit ca. 20 Million Tonnen Biodiesel hergestellt, was rechnerisch ca. zwei Millionen Tonnen zusätzliches Rohglycerin als Abfallprodukt entspricht. Aufgrund der Dringlichkeit des Entsorgungsproblems bzw. aufgrund des einhergehenden, rapiden Preisverfalls dieses zusätzlich auf den Weltmarkt drängenden Glycerins haben sich mehrere Routen der Weiterverwendung herauskristallisiert. So wird ein Teil des Glycerins als Futterbeimischung, insbesondere für Mastschweine, verwendet. Ebenso Escherichia-Coli-Bakterien werden gentechnisch verändert, die das Rohglycerin in andere chemische Produkte, wie 1,2-Propandiol, metabolisieren. Ebenso als zusätzliches Brennmaterial wird Rohglycerin in Kraftwerksanlagen und Boilern verfeuert. Schlussendlich wird aber die weltweit gestiegene Produktion von Biodiesel zu einem enormen Überangebot an Rohglycerin führen. Bereits im Jahr 2006 wurde das Rohglycerin aus der Biodieselfertigung in den USA mit 0-70 US-Dollar gehandelt, mit einem Negativpreisausblick für die Zukunft, d.h. dass Rohglycerinhersteller für die Abnahme ihres Glycerins zahlen müssen. Hier ergibt sich ein ökonomischer Nutzen für die erfindungsgemäß vorgeschlagene Anwendung des Glycerins.

[0027] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann von dem Rohglycerin ein Wasseranteil entfernt worden sein. Hauptsächlich sollte zur zweckmäßigen Verwendung als Thermoenergiespeicher der vorhandene Restwasseranteil entfernt werden. Dies kann zum einen in Aufreinigungsanlagen geschehen, aber ebenso einmalig in Form eines Überdruckventils auf dem eigentlichen Speichertank, indem der Speichertankinhalt samt Rohglycerin bei der Inbetriebsetzung einmalig auf 150-200°C erhitzt und das Restwasser ausgetrieben werden.

[0028] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann der Wasseranteil mittels Erhitzen auf eine Temperatur in einen Temperaturbereich von ca. 150°C bis ca. 200°C über ein Überdruckventil aus einem Speichertank ausgetrieben werden.

[0029] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung können von dem Rohglycerin das Methanol und/oder freie Fettsäuren entfernt worden sein. Bei der basenkatalysierten Umesterung kann das Rohglycerin angesäuert werden und die entstehenden, freien Fettsäuren können von der Glycerinphase getrennt werden, so dass ca. 85%iges Glycerin erhalten werden kann, wobei Spurenelementverunreinigungen, beispielsweise durch Phosphor, Schwefel und dergleichen je nach Öleddukt, im zweistelligen ppm-Bereich vorhanden sein können, die für eine Thermoenergiespeicher-Verwendung allerdings nicht stören. Dieses bzw. einmalig entwässertes Rohglycerin aus

der Biodieselherstellung ist das Zielmaterial für die erfindungsgemäße Verwendung.

[0030] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung können aus dem Rohglycerin Alkalisalze entfernt worden sein. Da aufgrund der basenkatalytischen Umesterung mittels Alkalimethylaten, beispielsweise Kaliumhydroxid, gelöst in Methanol, bzw. der anschließenden Ansäuerung zur Abtrennung von freien Fettsäuren ebenso Alkalisalze entstehen, können diese im geringen Umfang im Rohglycerin vorhanden sein. Der Gehalt an derartig in-situ hergestelltem Basenkatalysator ist unterhalb von 2 Gew.-% und damit äußerst gering im Rohglycerin vorhanden. Eine Abtrennung ist jedoch sinnvoll, obgleich aus der wissenschaftlichen Literatur bekannt ist, dass mit anorganischen Salzen, beispielsweise Kaliumcarbonat, angereichertes Glycerin, und zwar als feststofffreie Lösung, nicht nur eine Erhöhung der spezifischen Dichte einhergeht, sondern zudem die Erstarrungstemperatur auf weit unterhalb 18°C herabgesenkt werden kann. Diese Verunreinigungen haben demnach einen gewissen positiven Effekt auf die volumetrische Einspeicherfähigkeit. Jedoch sollten Alkalisalze, insbesondere Halide, bevorzugt im Kontext der Korrosionsneigung abgetrennt werden oder genügend korrosionsresistente Stähle verwendet werden.

[0031] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann das Glycerin als Wärmespeicherfluid in einem drucklosen 2-Zonen-Speichertank gespeichert werden.

[0032] Die Erfindung wird anhand von Figuren näher beschrieben.

Fig. 1 bis Fig. 5 zeigen Vergleiche wichtiger physikalischer Kenngrößen zwischen Wasser und Glycerin.

Fig. 1 zeigt die spezifische Dichte von Glycerin und Wasser als Funktion der Temperatur.

Fig. 2 zeigt eine Darstellung der spezifischen Wärmekapazität von Glycerin und Wasser als Funktion der Temperatur.

Fig. 3 zeigt eine Darstellung der dynamischen Viskosität von Glycerin und Wasser als Funktion der Temperatur.

Fig. 4 zeigt eine Darstellung der volumetrischen Wärmekapazitäten von Glycerin und Wasser als Funktion der Temperatur.

Fig. 5 zeigt eine Darstellung des Dampfdruckes von Glycerin und Wasser als Funktion der Temperatur.

[0033] Um die Vorteile hoher Endspeichertemperaturen zwischen Wasser und Glycerin bei Dampfdrücken unterhalb ein bar zu vergleichen, (dies ent-

spricht einem herkömmlichen drucklosen Tankdesign), diene eine hypothetische, thermische Beladung von 60-95°C für Wasser sowie eine sukzessive Erhöhung der Endtemperatur für Glycerin bis 150°C, 200°C und 250°C, ebenso beginnend bei 60°C. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

[0034] Speicherfähigkeit von Wasser und Glycerin bei unterschiedlichen Endspeichertemperaturen

Speicher- material	T _{kalt} [°C]	T _{heiß} [°C]	Ent- halpie ^H kalt- heiß [MJ/m ³]	Ener- giein- halt ^I in 33000 m ³ [MWh _{th}]
Wasser	60	95	141	1297 (100%)
(Roh) Glycerin	60	95	112	1026 (79%)
(Roh) Glycerin	60	104,1	141	1297 (100%)
(Roh) Glycerin	60	150	292	2677 (206%)
(Roh) Glycerin	60	200	458	4197 (324%)
(Roh) Glycerin	60	250	623	5712 (440%)

[0035] Wie der Tabelle 1 zu entnehmen, ist bei Verwendung von Glycerin als Thermoenergiespeicher-Material, in Bezug auf Wasser, bei einer Erhöhung der Endspeichertemperatur um 9 Kelvin eine äquivalente Gesamtenergie von knapp 1300 MWh_{thermisch} einspeicherbar: bei 95°C beträgt der Dampfdruck von Wasser 0,84 bar, der von Glycerin bei 104°C lediglich 0,0003 bar. Bei einer Erhöhung der Endspeichertemperatur auf 150°C ist in ein identisches Volumen, in Bezug zu Wasser, 206% an Energie mit Glycerin einspeicherbar, bei 200°C entsprechend 324%. Bis zu dieser Temperatur ist Glycerin sicher weder selbstentzündlich, entflammbar, noch selbsterhaltend brennbar und die dynamische Viskosität mit 1-2 mPa·s so gering, wie Wasser bei 23°C. Dies erlaubt exzellente Wärmeübergänge, leichte Pumpbarkeit und damit ein rasches, thermisches Be- und Entladen.

Literaturverzeichnis

[0036] [1] A. Singh, B. B. He, J. C. Thomson, J. H. van Gerpen, „Process Optimization of Biodiesel Production using Alkaline Catalysts“; Applied Engineering in Agriculture; Volume 22(4): 597-600; 2006 American Society of Agriculture and Biological Engineers, ISN 0883-8542.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- A. Singh, B. B. He, J. C. Thomson, J. H. van Gerpen, „Process Optimization of Biodiesel Production using Alkaline Catalysts“; Applied Engineering in Agriculture; Volume 22(4): 597-600; 2006 American Society of Agriculture and Biological Engineers [0036]
- ISN 0883-8542 [0036]

Patentansprüche

1. Verwendung von, insbesondere bei einer Biodieselherstellung einer Biodieselfabrik hergestellt, Glycerin als Energiespeichermaterial zur Wärmespeicherung und/oder Strombereitstellung.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Wärmespeicherung das Glycerin mittels eines mit regenerativer elektrischer, insbesondere überschüssiger, Leistung betriebenen Elektroheizers erwärmt wird und insbesondere als Wärmespeicherfluid oder als Fernwärmeüberträgerfluid verwendet wird.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Strombereitstellung die gespeicherte Wärme des erwärmten Glycerins, insbesondere mittels eines organischen Rankine Kreislaufs, rückverstromt wird.

4. Verwendung gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Wärmebereitstellung das Glycerin zusammen mit mindestens einem Phasenwechselmaterial erwärmt und/oder abgekühlt wird.

5. Verwendung gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Phasenwechselmaterialien organische Materialien, insbesondere Paraffine, Wachse, dimensionsstabiles HDPE, trans-Polybutadien und/oder anorganische Materialien, insbesondere Salzhydrate, wasserfreie Salze, Salzmischungen verwendet werden.

6. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Glycerin bei einer basenkatalysierten Umesterung von Fetten und/oder Ölen mittels Methanol zu Fettsäuremethylestern als Rohglycerin hergestellt wurde.

7. Verwendung gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass von dem Rohglycerin ein Wasseranteil entfernt wird.

8. Verwendung gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wasseranteil mittels Erhitzen auf eine Temperatur in einem Temperaturbereich von circa 150°C bis circa 200°C über ein Überdruckventil aus einem Speichertank ausgetrieben wird.

9. Verwendung gemäß Anspruch 6, 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass von dem Rohglycerin das Methanol und/oder freie Fettsäuren entfernt wurden/wurde.

10. Verwendung gemäß Anspruch 6, 7, 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass von dem Rohglycerin Alkalisalze entfernt wurden.

11. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Glycerin als Wärmespeicherfluid in einem drucklosen Zwei-Zonen-Speichertank gespeichert wird.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1

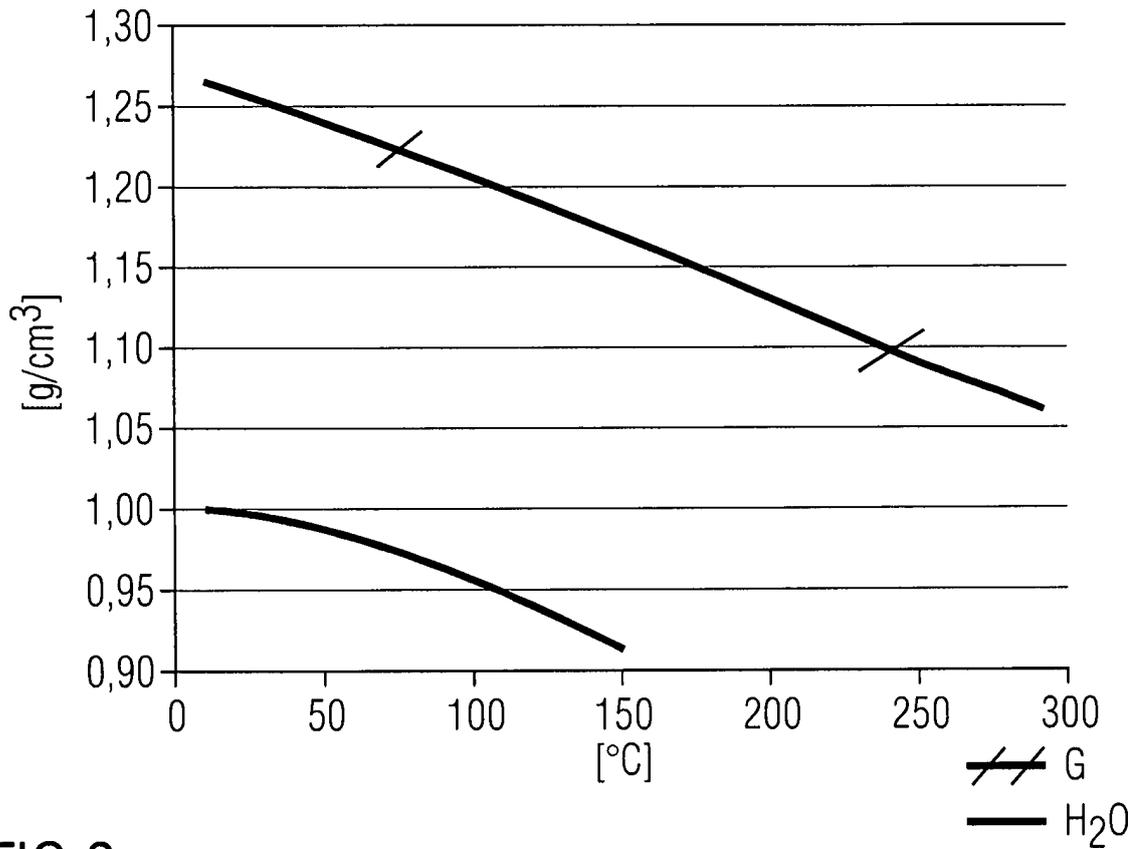


FIG 2

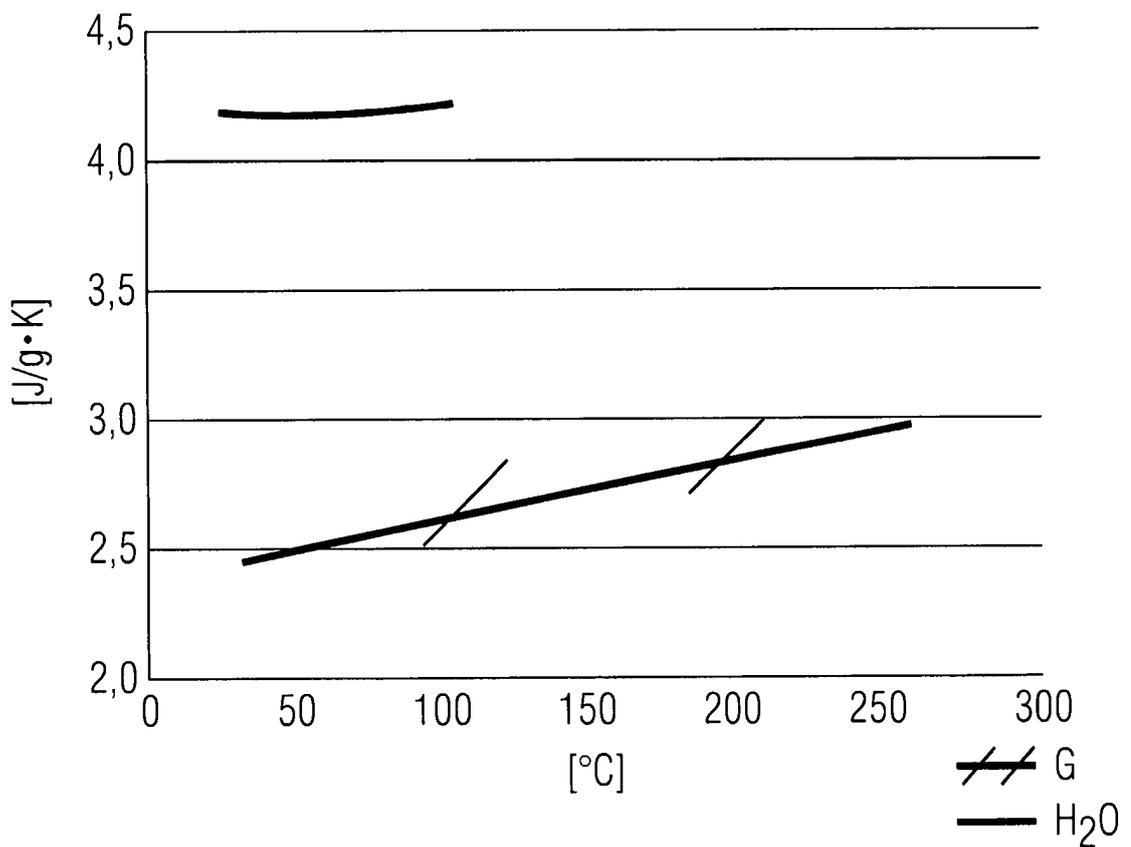


FIG 3

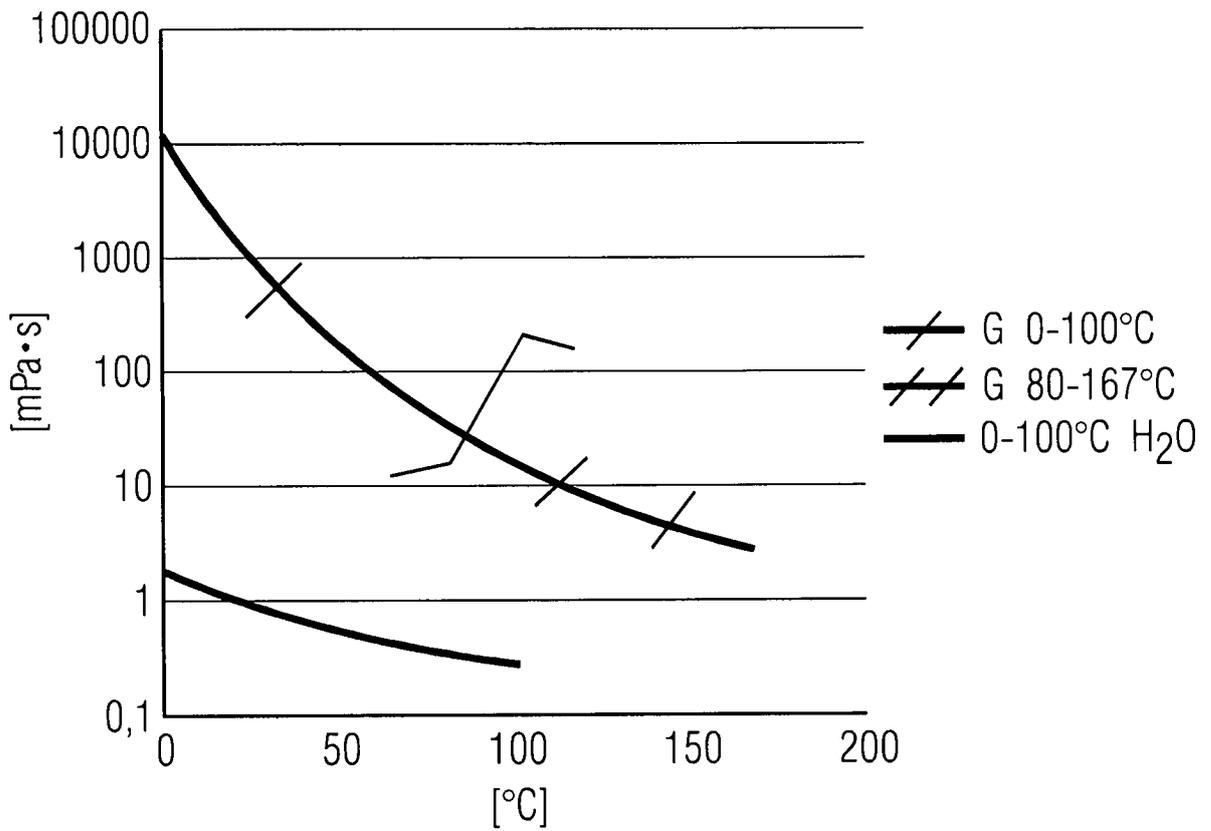


FIG 4

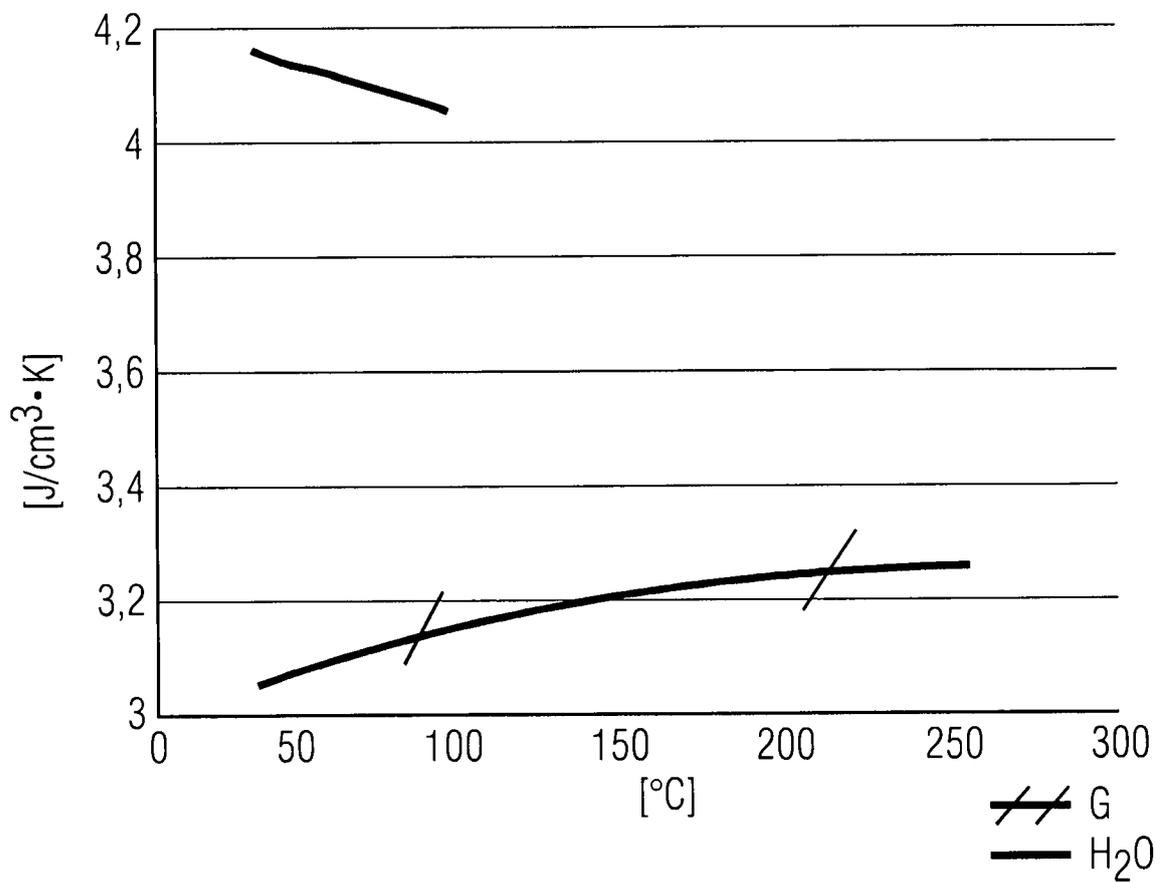


FIG 5

