

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 297 184 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 11 D 3/20
C 11 D 1/835
F 04 B 39/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 11 D / 343 379 7
(31) A1928/89

(22) 10.08.90
(32) 11.08.89

(44) 02.01.92
(33) AT

(71) siehe (73)

(72) Kaes, Gertrude, Dipl.-Ing., AT

(73) Lang & Co., chemisch-technische Produkte, Kommanditgesellschaft, Mauerbach/Wien, AT

(74) Felke u. Walter, Patentanwälte, Am Stadtpark 2-3, O - 1156 Berlin, DE

(54) **Reinigungsmittel für Kompressoren**

(55) Kompressor; Gasturbine; Reinigung „on-line“; Reinigung „off-line“; Reinigungslösung; Dicarbonsäureester; Bernsteinsäuredimethylester; Glutarsäuredimethylester; Adipinsäuredimethylester; Waschaktivsubstanzen, nichtionogen; Waschaktivsubstanzen, kationaktiv

(57) Die Erfindung betrifft ein wäßriges Lösungsmittel für Kompressoren, insbesondere für Gasturbinen. Das Mittel besteht aus nichtionogenen und/oder kationaktiven waschaktiven Substanzen mit einem Anteil von 0,05 bis 20 Masseteile in % oder Dimethylestern von Dicarbonsäuren, insbesondere von Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure mit einem Anteil von 0,25 bis 20 Masseteile in % und kann dem Kompressor oo-line oder on-line zugeführt werden. Das Mittel ist material- und umweltfreundlich.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere Gasturbinen, bestehend aus wäßrigen Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß nichtionogene und/oder kationaktive waschaktive Substanzen sowie Dimethylester von Dicarbonsäuren, insbesondere der Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure enthalten sind.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der/die Dimethylester in Anteilen von 0,25 bis 20 Gew.-% und die waschaktive Substanz in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des durch den Kompressor geführten Reinigungsmittels inkl. entmineralisiertem Wasser enthalten sind.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 1 bis 20 Gew.-% eines Konzentrates, welches 50–94 Gewichtsanteile Dimethyldicarbonsäureester und 5–50 GT nichtionogener und/oder kationaktiver waschaktiver Substanzen mit einem durchschnittlichen HLB-Wert von 3–20 aufweist, enthält.
4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 und 3 für die Entfernung von Ablagerungen während des Betriebes von Kompressoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Wasser mit max. 5 ppm gelöster Feststoffe und max. 0,5 ppm Metalle (Na + K + Pb + V) und mit einem pH von 6,5–7,5 enthält.
5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 für die Entfernung von Ablagerungen nach Stilllegung der Turbine, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Wasser mit max. 100 ppm gelöster Feststoffe und max. 25 ppm Na + K und mit einem pH von 6 bis 8 enthält.
6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es biologisch abbaubare waschaktive Substanzen enthält.
7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es frei von metallkorrodierenden Ionen, wie insbesondere Halogenid-, Schwefel- und Phosphorverbindungen, ist.
8. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Dimethylester ein Gemisch aus Dimethylglutamat, Dimethylsuccinat und Dimethyladipat ist.
9. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die waschaktive Substanz aus der Gruppe äthoxylierter, propoxylierter, aminoxidierter Produkte mit Alkyl-, Aralkyl-, Fettalkohol-, Fettsäure-, Alkylphenol- und anderen hydrophoben Bestandteilen ausgewählt ist.
10. Verfahren zur Reinigung von Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 off-line oder on-line dem Kompressor zugeführt wird.

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen, bestehend aus wäßrigen Lösungen.

Die Verwendung von Gasturbinen nimmt stetig zu und wird für kommende Jahrzehnte als die wahrscheinlich wirtschaftlichste und flexibelste Art der Energieerzeugung aus kohlen- und wasserstoffhaltigen Brennstoffen betrachtet.

Insbesondere die sogenannte „Cogeneration“, d. h. Erzeugung von elektrischem Strom und Dampf gemeinsam, hat besondere Vorteile und wird als das Energiesystem der Zukunft angesehen.

Gasturbinen bestehen grundsätzlich aus einem Kompressor und der Gasturbine selbst. Sie arbeiten nach dem Joule-Zyklus, d. h. mit konstantem Druck. Luft wird im Kompressor verdichtet und in den Verbrennungsraum eingeführt, wo die Temperatur erhöht wird, während der Druck konstant bleibt. Die heißen Gase betreiben sodann die Turbine.

Es ist bekannt, daß die Kompressoren solcher Gasturbinen verschmutzen und sich Ablagerungen bilden, welche den Wirkungsgrad verschlechtern. Dementsprechend müssen solche Kompressoren laufend gereinigt werden, sei es während des Stillstandes der Gasturbine oder vorteilhafterweise während des Betriebes, d. h. nach einem sogenannten „on-line“-System. Diese letztgenannte Art der Reinigung ist aus der traditionellen Waschung solcher Turbinen außerhalb des Betriebes derselben (unfired) bei reduzierter Umdrehungsgeschwindigkeit entstanden. Der Vorteil der „on-line“-Reinigung liegt darin, daß die Kompressorenleistung erhalten bzw. verbessert werden kann, ohne die Notwendigkeit, die Anlage stillzulegen und abkühlen zu lassen. Stillstandzeiten werden dadurch vermieden und die Gesamtleistung verbessert.

Grundsätzlich sollte bei „on-line“-Reinigung dieser öfter bzw. regelmäßig vorgenommen werden. Ein vollständiger Ersatz der „off-line“-Waschung bzw. allfälliger Trockenreinigung ist nicht vorgesehen.

Es werden jedoch die „off-line“-Reinigungszyklen entsprechend weniger notwendig, wobei die üblichen Trockenreiniger (gemahlene Schalen von Nüssen etc., harter Reis, Kunststoffe) infolge ihrer abrasiven Eigenschaften einen Abrieb der Kompressorenblätter und deren Überzüge verursachen.

Die „on-line“-Waschung wurde bisher vor allem mit entmineralisiertem Wasser (z. B. Kondenswasser) vorgenommen, wobei der Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen max. 5 ppm und an Metallen (Na + K + Pb + V) max. 0,5 ppm betragen darf.

Bei der „on-line“-Reinigung ist zu beachten, daß sich möglicherweise auf den Kompressorblättern Ablagerungen befinden, welche sich dann in den heißen Teilen der Turbine akkumulieren und dort nachteilige Wirkungen haben könnten. Es ist daher je nach den jeweiligen Umfeldbedingungen nötig, den Einsatz und die Häufigkeit solcher „on-line“-Washungen zu prüfen. Sowohl bei „on-line“- als auch bei traditionellen „off-line“-Washungen ist es notwendig, eine möglichst vollständige und schonende Reinigung von allen Ablagerungen zu erreichen. Je vollständiger die Entfernung dieser Verunreinigungen ist, desto besser ist der Wirkungsgrad der Anlage und desto seltener notwendig (bzw. überflüssig) ist eine abrasive Trockenreinigung. Ziel der Erfindung ist es daher, eine Reinigungslösung zu finden, welche die Ablagerungen im Kompressor, bestehend meist aus Schmutz, Sand, Salzen, Kohlenstaub, Insektenleichen, Ölen, Polymeren, Turbinenabgasen, wirksam entfernt. Weiters sollen solche Reinigungslösungen sowohl für die „off-line“- als auch für die „on-line“-Reinigung von Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen, gleichermaßen geeignet sein. Diese Lösungen sollen ohne Schadstoffbildung sowohl verbrennbar als auch im Abwasser biologisch abbaubar sein, um Material- und Umweltschutz zu gewährleisten. Erfindungsgemäß werden die gestellten Aufgaben dadurch gelöst, daß ichtionogene und/oder kationaktive waschaktive Substanzen sowie Dimethylester von Dicarbonsäuren, insbesondere der Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure enthalten sind. Weitere vorteilhafte Merkmale der Erfindung sind der nachfolgenden Beschreibung und den Patentansprüchen zu entnehmen. Dicarbonsäuren, insbesondere die Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure im Gemisch, fallen als Nebenprodukt bei der Herstellung von Adipinsäure an. Durch Veresterung mit Methanol entstehen Lösungsmittel, welche Polymere gut lösen, einen Destillationsbereich von etwa 190–230°C aufweisen und nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Durch die vorgenannte Siedekurve wird erreicht, daß auch die rückwärtigen Kompressorblätter bei der „on-line“-Reinigung erfaßt werden, ohne daß es zur Bildung von öligen Rückständen kommt. Wasser allein mit einem Siedepunkt von 100°C bei Normaldruck erzielt bei höheren Kompressortemperaturen eine nur ungenügende Reinigungswirkung, insbesondere im Rückteil dieser Anlagen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1

Ein „off-line“-Reinigungskonzentrat für Kompressoren aller Art besteht aus 85 Gewichtsteilen Dimethylester der Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure, 10 GT Laurinamin äthoxyliert mit 10 Mol-% Äthylenoxid sowie 5 GT C₁₃-Alkohol äthoxyliert mit 9 Molen Äthylenoxid.

Das Estergemisch besteht aus 17 GT Dimethyladipat, 66 GT Dimethylglutarat, 16,5 GT Dimethylsuccinat, Rest Wasser, Methanol und sonstige organische Nebenprodukte. Dieses Estergemisch weist folgende Spezifikationen auf:

Siedebereich	196–225°C
Gefrierpunkt	–20°C
Flammpunkt (geschlossener Tiegel)	100°C
Selbstentzündungstemperatur	370°C
Viskosität bei 25°C	2,4 mPa · s
Oberflächenspannung bei 20°C	35,6 mN/m
Spezifisches Gewicht 20/20°C	1,092 kg · dm ⁻³

Es wird eine 5%ige Lösung aus dem Reinigungskonzentrat hergestellt und entsprechend den Vorschriften der General Electric für die Gasturbinen-Kompressor-Reinigung off-line (unfired) vorgegangen. Das Wasser für diese „off-line“-Reinigung hatte weniger als 100 ppm gelöste Feststoffe und unter 25 ppm Na + K sowie ein pH von 6–8.

Der Kompressor, welcher durch Verschmutzung einen Leistungsverlust von 1,7% vor der Reinigung aufwies, konnte wieder seine volle Leistung nach Washung mit dieser 5%igen Lösung, bestehend aus Dimethylestergemisch und beschriebenen waschaktiven Substanzen (WAS), sowie Nachspülung mit entmineralisiertem Wasser erreichen.

Beispiel 2

Das Reinigungskonzentrat lt. Beispiel 1 wird nach der „on-line“-Methode ebenfalls in 5%iger wäßriger Lösung verwendet. Die 95 Gew.-% Wasser enthalten max. 5 ppm gelöste Feststoffe, unter 0,5 ppm Gesamtmetalle (N + K + Pb + V) sowie einen pH-Wert von 6,5–7,5.

Bei einer Gasturbine MS 6.000 mit 100 Megawatt wird mittels 14 Düsen eine Menge von 2,65 l pro Minute bei einem Druck von 100 psig während 30 Minuten dieser 5%igen Reinigungslösung on-line, d.h. während des Betriebes dieser Gasturbinen eingesprüht. Danach wird im selben Sprühsystem mit Wasser obiger Spezifikation (im konkreten Falle: Kondenswasser) nachgewaschen, ebenfalls ohne Abstellung der Turbine.

Die genannte Gasturbine hatte nach 40 Tagen Betrieb durch Kompressorverschmutzung 1,5% ihrer Effizienz verloren, nach 70- bis 80-tägigem Betrieb 1,8 bzw. 2%. Durch die vorbeschriebene „on-line“-Reinigung konnte der Leistungsabfall mehr als halbiert werden.

Beispiel 3

„Off-“ und „on-line“-Reinigung lt. Beispiel 1 und 2 wurde mit einem Dimethylestergemisch anderer Provenienz mit folgenden Spezifikationen durchgeführt:

62 GT Dimethylglutarat, 23 GT Dimethylsuccinat, 15 GT Dimethyladipat.

Siedebereich	200–230°C
Flammpunkt (offener Tiegel)	108°C
Selbstentzündungstemperatur	360°C
Viskosität bei 20°C	3 mPa · s
Spezifisches Gewicht 20/20°C	1 090 kg · dm ⁻³

Die jeweils 5%igen Reinigungslösungen ergaben analoge Verbesserungen (wobei die gleichen WAS verwendet wurden) und es konnte bei der „on-line“-Reinigung die kontinuierliche Betriebszeit je nach Verunreinigung auf das 2- bis 4fache erhöht werden.

Beispiel 4

Bei einer 6,5 MW Gasturbine wurde derselben auch 40000 m³/h mit organischen Verunreinigungen schadstoffbelastete Luft zugeführt, um die ansonst aufwendigen Luftreinhaltungsverfahren hierfür einzusparen.

Zur Reinigung des Kompressors mit einem relativ hohen Anteil an organischen Polymerverunreinigungen wurde eine 7%ige erfindungsgemäße waschaktive Lösung in entmineralisiertem Wasser off- und on-line eingesetzt.

Die waschaktive Lösung bestand aus 15 GT Stearylamin mit 12 Molen Ethylenoxid, 6 GT eines Maleinsäurecopolymers mit einem Molekulargewicht von 2000, 7 GT eines Fettalkohol-Polypropylenoxidanlagerungsprodukts mit 10 Molen Ethylenoxid, 16 GT eines Dimethylestergemisches mit nachfolgenden Daten sowie 56 GT entmineralisierten Wassers.

Dimethylestergemisch:

durchschnittliches Molekulargewicht	ca. 160
Spezifisches Gewicht bei 20°C	1,090 g · cm ⁻³
Refraktionsindex	1,423
Destillationsbereich	200–230°C
Dampfdruck bei 20°C	0,08 mbar
Dynamische Viskosität bei 20°C	3 mPa · s
Verdampfung bei 80°C	0,031 g · mn ⁻¹
Flammpunkt	108°C
Selbstentzündungspunkt	360°C
Säurezahl (in mg KOH/g)	< 0,3
Atomanalyse	C, H, O

Die Reinigungslösung vermag in ihrer vorbeschriebenen Form auch organische polymere Verunreinigungen gut abzulösen und die Wirkungskraft des Kompressors zu erhalten.

Beispiel 5

Als Reinigungskonzentrat wurden 18 GT eines kationaktiven Fettaminethoxylates, 11 GT nichtionogenen Fettalkoholexylates, 6 GT Dimethylesters lt. Beispiel 4 und 65 GT entmineralisiertes Wasser verwendet.

Dieses Reinigungskonzentrat wurde in Kondenswasser als 5–20%ige Lösung für die on- und off-line Reinigung von Kompressoren eingesetzt. Die Verunreinigungen in der Anwendungslösung lagen weit unter den von Turbinenherstellern zugelassenen Grenzwerten und betrugen:

Gehalt an	in ppm
Chlor	0,50–2,00
Natrium + Kalium	4,60–18,40
Blei	0,06–0,22
Vanadium	0,03–0,10
Phosphor	0,19–0,76
Eisen	0,03–0,10
Zinn	0,03–0,10
Silicon	0,05–0,20
Aluminium	0,03–0,10
Kupfer	0,03–0,10
Mangan	0,01–0,02
Calcium	0,18–0,70
pH	7–7,2

Die Kompressorreinigung erfolgt mit dieser Lösung effizient und ohne Angriff (Korrosion) auf die Werkstoffe.

Beispiel 6

Als WAS wurden in Zusammenhang mit den genannten Dimethylestergemischen verwendet:

- 5–50 Gew.-% nichtionogene WAS allein, Rest Dimethylestergemisch
- 5–50 Gew.-% kationaktive WAS allein, Rest Dimethylestergemisch
- 2,5–25 Gew.-% nichtionogene sowie

2,5–25 Gew.-% kationaktives WAS, Rest Dimethylestergemisch

Die Zusammensetzung der nichtionogenen und kationaktiven WAS entspricht dem Stand der Wissenschaft und kann äthoxylierte, propoxylierte, aminoxidierte Produkte mit Alkyl-, Aromat-, Fettalkohol-, Fettsäure-, Alkylphenol- und anderen hydrophoben Bestandteilen beinhalten. Der HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) dieser WAS bzw. deren Gemische kann im Durchschnitt zwischen 3 und 20 liegen.

Wesentlich für die „on-line“-Reinigung ist das praktische Fehlen metallischer Bestandteile sowie korrosiver Ionen (wie z. B. Halogenid-, Schwefel- und Phosphorverbindungen) in der Lösung. Auch für die „off-line“-Waschung soll der Gehalt solcher Bestandteile auf unter 25 ppm beschränkt sein.

Der Anteil des Reinigungskonzentrates im entmineralisierten Wasser liegt bevorzugt zwischen 1–20 Gew.-%. Die vorgenannten Dimethylestergemische haben eine Wasserlöslichkeit von durchschnittlich 5%, können jedoch durch geeignete WAS auch in höherem Ausmaße in Wasser solubilisiert werden.

Je höher der Verschmutzungsgrad der Kompressoren durch ölige, fettige, rußige und polymerenthaltende Verunreinigungen ist, desto höher wird der Anteil des Reinigungskonzentrates im Wasser liegen, sowohl bei der „off-line“- als auch „on-line“-Reinigung.

Die vorgenannte Reinigung dient vor allem für Kompressoren bei Gasturbinen betrieben mit Erdgas, Mineralölprodukten, Kohle und ähnlichen Kohlenstoff bzw. Kohlenwasserstoffe enthaltenden Brennstoffen. Die Gemische aus Dimethyldicarbonsäureester mit nichtionogenen und/oder kationaktiven WAS ist aber auch für Kompressoren aller Art geeignet, insbesondere, wenn diese in abgasreicher, rußiger und öligter Umgebungsluft arbeiten.

Bei der Reinigung solcher Kompressoren außerhalb des Betriebes (off-line) kommt auch die biologische Abbaubarkeit der Dimehtylester dem Abwasser zugute, wobei üblicherweise auch biologisch abbaubare WAS zum Einsatz gelangen.

„On-line“-Reinigung ist hierbei vor allem dort von Vorteil, wo die komprimierte Luft einem nachfolgenden Verbrennungsvorgang zugeführt wird, wie z.B. bei bestimmten Abfallverbrennungsöfen.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel weist bevorzugt den/die Dimethylester in Anteilen von 0,25 bis 20 Gew.-% und die waschaktive Substanz in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des durch den Kompressor geführten Reinigungsmittels inkl. entmineralisiertem Wasser auf. Bevorzugt enthält es 1 bis 20 Gew.-% eines Konzentrates, welches 50–94 Gewichtsteile Dimethyldicarbonsäureester und 5–50 GT nichtionogener und/oder kationaktiver waschaktiver Substanzen mit einem durchschnittlichen HLB-Wert von 3–20 aufweist. Für die Entfernung von Ablagerungen während des Betriebes enthält das Wasser bevorzugt max. 5 ppm gelöster Feststoffe und max. 0,5 ppm Metalle (Na + K + Pb + V) und mit einem pH von 6,5–7,5 und für die Entfernung nach Stilllegung der Turbine bevorzugt max. 100 ppm gelöster Feststoffe und max. 25 ppm Na + K und mit einem pH von 6 bis 8.