



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

AT 392 285 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1928/89

(51) Int.Cl.⁵ : C11D 3/20

(22) Anmeldetag: 11. 8.1989

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 8.1990

(45) Ausgabetag: 25. 2.1991

(56) Entgegenhaltungen:

RESEARCH DISCLOSURE MARCH 1989, 29927

(73) Patentinhaber:

LANG & CO., CHEMISCH-TECHNISCHE PRODUKTE
KOMMANDITGESELLSCHAFT
A-3001 MAUERBACH, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

KAES GERTRUDE DIPL.ING.
WIEN (AT).

(54) REINIGUNGSMITTEL FÜR KOMPRESSOREN

(57) Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen, bestehend aus wässrigen Lösungen, wobei nichtionogene und/oder kationaktive waschaktive Substanzen sowie Dimethylester von Dicarbonsäuren, insbesondere der Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure enthalten sind.

AT 392 285 B

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 diese 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 Kompressorblätter 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"-Waschungen zu prüfen.

Sowohl bei "on-line"- als auch bei traditionellen "off-line"-Waschungen 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 nichtionogene 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 Molen 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
5	Selbstentzündungstemperatur	370 °C
	Viskosität bei 25 °C	2,4 mPas
	Oberflächenspannung bei 20 °C	35,6 mN/m
	Spezifisches Gewicht 20/20 °C	1,092 kg.dm ⁻³

10 Es wird eine 5%-ige wäßrige 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.

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

Beispiel 2

20 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 (Na + 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 Liter pro Minute bei einem Druck von 7 bar 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:

35	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
40	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 4-fache erhöht werden.

45 Als WAS wurden in Zusammenhang mit den genannten Dimethylestergemischen verwendet:

- a) 5 - 50 Gew.-% nichtionogene WAS allein, Rest Dimethylestergemisch
- b) 5 - 50 Gew.-% kationaktive WAS allein, Rest Dimethylestergemisch
- c) 2,5 - 25 Gew.-% nichtionogene sowie
- 50 2,5 - 25 Gew.-% kationaktive WAS, Rest Dimethylestergemisch

Die Zusammensetzung der nichtionogenen und kationaktiven WAS entspricht dem Stand der Wissenschaft und kann äthoxylierte, propoxylierte, aminoxidierte Produkte mit Alkyl-, Aralkyl-, Fettalkohol-, Fettsäure-, Alkylphenol- und sonstigen hydrophoben Bestandteilen beinhalten. Der HLB-Wert (Hydrophil-Lypophil-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 Dimethylester 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.

PATENTANSPRÜCHE

1. Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere bei 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 es 1 bis 20 Gew.-% eines Konzentrates, welches 50 bis 54 Gewichtsteile Dimethyldicarbonsäureester und 5 bis 50 GT nichtionogener und/oder kationaktiver waschaktiver Substanzen mit einem durchschnittlichen HLB-Wert von 3 bis 20 aufweist, enthält.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2 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 bis 7,5 enthält.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2 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.

5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es biologisch abbaubare waschaktive Substanzen enthält.

6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es frei von metallkorrodierenden Ionen, wie insbesondere Halogenid-, Schwefel- und Phosphorverbindungen, ist.