



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **90119435.7**

Int. Cl.⁵: **C11D 3/37, C11D 3/16**

Anmeldetag: **10.10.90**

Priorität: **30.10.89 AT 2495/89**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.91 Patentblatt 91/19

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Anmelder: **Lang & Co., chemisch-technische
Produkte Kommanditgesellschaft
Herzog Friedrichplatz 1
A-3001 Mauerbach/Wien(AT)**

Erfinder: **Kaes, Getrude, Dipl.-Ing.
Am Kohlmarkt 1
A-1010 Wien(AT)**

Vertreter: **Puchberger, Peter, Dipl.-Ing. et al
Patentanwaltskanzlei Dipl.-Ing. Georg
Puchberger Dipl.-Ing. Rolf Puchberger
Dipl.-Ing. Peter Puchberger Singerstrasse 13
Postfach 55
A-1010 Wien(AT)**

Wässrige Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen.

Wässrige Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen, dadurch gekennzeichnet, daß sie heteropolare Verbindungen aus alkalisch reagierenden kationaktiven waschaktiven Stoffen und Polymeren bzw. Copolymeren organischer ungesättigter Säuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 500, sowie nichtionogene waschaktive Stoffe enthalten, einen Metallionengehalt von unter 25 ppm und in der Anwendungskonzentration einen pH-Wert zwischen 6 und 8 aufweisen.

EP 0 425 853 A2

Die Erfindung betrifft wäßrige Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen.

Die Verwendung von Gasturbinen nimmt stetig zu und wird für kommende Jahrzehnte als die wahrscheinlich wirtschaftlichste und flexibelste Art der Energieerzeugung aus Kohlen- und Wasserstoff-haltigen Brennstoffen betrachtet. Insbesondere die sogenannte "Cogeneration", d.h. gemeinsame Erzeugung von elektrischem Strom und Dampf hat große 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, die 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 ("off-line"). 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 hierbei jedoch nicht vorgesehen. Allerdings werden Reinigungszyklen Gemäß vorliegender Erfindung wird dieses Ziel dadurch erreicht, daß die Reinigungsmittel heteropolare Verbindungen aus alkalisch reagierenden kationaktiven waschaktiven Stoffen und Polymeren bzw. Copolymer organischer ungesättigter Säuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 500, sowie nichtionogene waschaktive Stoffe enthalten, einen Metallionengehalt von unter 25 ppm und in der Anwendungskonzentration einen pH-Wert zwischen 6 und 8 aufweisen.

Die kationaktiven Netz- und Reinigungsmittel können u.a. aus der Gruppe Alkylamide, Alkylamine, Äthylenoxidanlagerungsprodukte an Alkylamine und Alkylamide, sowie Alkylmethyldiamine, Alkyltrimethyldiamin, Alkyl-2-Imidazoline, 2-Alkyl-1-(2-aminoäthyl)-2-Imidazoline, 2-Alkyl-1-(hydroxyäthyl)-2-Imidazoline, Äthylendiaminalkoxylate und quaternäre basische Ammoniumverbindungen gewählt werden.

Die mit obigen kationaktiven waschaktiven Substanzen heteropolare Verbindungen bildenden Polymeren bestehen bevorzugt aus Acrylsäure und/oder Maleinsäure bzw. Copolymeren derselben. Sie weisen ein Molekulargewicht von mind. 500 auf, üblicherweise 2.000 bis 5.000, wobei jedoch auch hohe Molekulargewichte von z.B. 50.000 bis 70.000 möglich sind. Diese polymeren Säuren haben üblicherweise einen pH-Wert von 1 - 2 und zeichnen sich durch hohe Dispergierkapazitäten von Feststoffen aus, z.B. 150-200 mg Calciumcarbonat werden durch 1 g solcher Polymere im Wasser dispergiert.

Vorteilhafterweise sind solche Polymere auch gegen höhere Temperaturen beständig, z.B. bis 150°C, um auch bei höheren Kompressortemperaturen ihre Wirkung voll und ohne Auftreten von Zersetzungsprodukten erhalten zu können.

Bei den nichtionogenen waschaktiven Substanzen handelt es sich vor allem um Blockpolymere und jene der Gruppe Äthylenoxidanlagerungsprodukte an Fettsäuren, aliphatische Alkohole, Alkylphenole, Polypropylenderivate, wobei alle diese Verbindungen wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweisen, und gegebenenfalls entsprechend weniger notwendig, wobei die üblichen Trockenreiniger (gemahlene Schalen von Nüssen etc., harter Reis, Kunststoffe) infolge ihrer abrasiven Eigenschaften einen Anrieb 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 auf den Kompressorblättern möglicherweise Ablagerungen befinden, welche sich dann in den heißen Teilen der Turbine akkumulieren und dort nachteilige Wirkungen haben können. 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 jedoch 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 ist eine abrasive Trockenreinigung notwendig, oder sie wird überhaupt überflüssig.

Ziel der Erfindung ist es daher, eine Reinigungslösung zu finden, die die Ablagerungen im Kompressor, meist bestehend aus Schmutz, Sand, Salzen, Kohlenstaub, Insektenleichen, Ölen, Polymeren, Turbinenabgasen, wirksam entfernt. Weitere Aufgabe ist, daß solche Reinigungslösungen sowohl für die off-line als

auch on-line Reinigung von Kompressoren insbesondere bei Gasturbinen gleichermaßen geeignet sind. Diese Lösungen müssen ohne Schadstoffbildung sowohl verbrennbar als auch im Abwasser biologisch abbaubar/bzw. durch Calciumfällung und Adsorption eliminierbar sein. Äthoxylierte, Sorbitan- und Sucroseester.

5 Ein bevorzugtes Merkmal der heteropolaren Verbindung in Kombination mit den nichtionogenen waschaktiven Stoffen ist weiters, daß diese in entionisiertem Wasser in ihrer Anwendungskonzentration einen pH-Wert um 6 bis 8, vorzugsweise 6,5 bis 7,5 aufweisen.

Das Gewichtsverhältnis zwischen den kationaktiven und nichtionogenen waschaktiven Substanzen liegt bevorzugt zwischen 20:1 und 1:20. Obwohl sich zeigte, daß ein Überschuß an kationaktiven Netz- und
10 Emulgiermitteln vorteilhaft ist, können obige Relationen vorteilhaft eingesetzt werden.

Der Anteil des Reinigungskonzentrates in dem verwendeten Reinigungsmittel liegt zwischen 1 und 25 Gewichtsprozent in entmineralisiertem Wasser, vorteilhafterweise zwischen 3 und 10 Gewichtsprozent.

Die polymeren organischen sauren Dispergiermittel können auch im Über- oder Unterschub angewendet werden, sodaß vorerst keine neutral reagierende Reinigungslösung mit einem pH von 6-8, vorteilhafterweise 6,5 bis 7,5 entsteht. In solchen Fällen ist es dann zur Verwendung notwendig, den Überschuß der
15 Säurepolymere mit alkalischen organischen Mitteln, wie z.B. Äthanolamine bzw. bei Unterschub durch saure organische Substanzen, wie z.B. Glucon- oder Citronensäure auf die vorgenannten pH-Werte einzustellen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern:

20

Beispiel 1

Ein Off-line Reinigungskonzentrat für Kompressoren aller Art besteht aus 14 Gewichtsteilen (GT) Laurinamin äthoxyliert mit 10 Molen Äthylenoxid, 3,5 GT einer modifizierten Polyacrylsäure und 7 GT C₁₃-
25 Alkohol mit 9 Molen Äthylenoxid.

Die modifizierte Polyacrylsäure weist ein Molekulargewicht von 4.000 auf, einen pH-Wert von 1,5 sowie eine Calciumcarbonat-Dispergierkapazität von 170 mg CaCO₃ bei 1 g Polymer und 23°C.

Es wird eine 3,5%ige wäßrige Lösung in 96,5 Gewichtsprozent Wasser mit einem Gehalt von max. 5 ppm gelöster Feststoffe, unter 0,5 ppm Gesamtmetalle (Na + K + P + V) sowie einen pH-Wert von 6,5
30 bis 7,5 hergestellt.

Bei einer Gasturbine mit 20 Megawatt wird mittels 8 Düsen in einer Menge von 2 Liter pro Minute mit einem Druck von 6-7 bar diese 3,5%ige wäßrige Reinigungslösung während 30 Minuten On-line eingesprüht und während einer gleichen Zeitspanne mit Wasser obiger Spezifikation (Kondenswasser) nachgewaschen. Diese Methode wurde täglich wiederholt und bewirkte eine Erhaltung der Kompressoreffizienz
35 während 40tägigem Betrieb. Ohne eine solche On-line Waschung trat eine Effizienzminderung um 1,5% ein.

Beispiel 2

40

Eine 10 Megawatt Gasturbine wird off-line mit einer Reinigungslösung bestehend aus 10 GT quaternisiertem Fettaminpolyglykyläther, 5 GT eines Copolymers auf Basis Maleinsäure und 7 GT einer C₁₀-C₁₈-
45 Fettsäure mit 11 Äthylenoxiden gewaschen. Die Reinigungslösung wird in 5%iger Konzentration in Wasser mit weniger als 100 ppm gelöster Feststoffe, unter 25 ppm Na + K-Gehalt sowie einem pH von 6 bis 8 eingesetzt.

Das Copolymer auf Basis Maleinsäure hat ein Molekulargewicht von 2.000, einen pH-Wert von 2 und ein Calciumcarbonat-Dispergiervermögen von 210 mg CaCO₃ bei 23°C bzw. 190 mg CaCO₃ bei 60°C je Gramm Wirksubstanz.

Der Kompressor, welcher durch Verschmutzung einen Leistungsverlust von 1,7% vor der Reinigung aufwies, konnte seine volle Leistungskraft nach Reinigung mit der beschriebenen 5%igen Waschlösung und
50 Nachwaschung mit entmineralisiertem Wasser wieder erreichen.

Beispiel 3

55

Bei einer 6,5 MW Gasturbine wurde derselben auch 40.000 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 wird eine 7%ige waschaktive Lösung in entmineralisiertem Wasser off- und on-line eingesetzt.

Die waschaktive Lösung besteht aus 15 GT Stearylamin mit 12 Molen Äthylenoxid, 6 GT des Maleinsäurecopolymers lt Beispiel 2, 7 GT eines Fettalkohol-Polypropylenoxidanlagerungsproduktes mit 10 Molen Äthylenoxid sowie 16 GT eines Estergemisches bestehend aus 17 Gew% Dimethyladipat, 66 Gew% Dimethylglutarat und 17% Dimethylsuccinat.

Das Estergemisch hat folgende Daten:

10	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
15	Dynamische Viskosität bei 20°C	3 mPa.s
	Verdampfung bei 80°C	0,031 g/mn
	Flammenpunkt	108°C
	Selbstentzündungspunkt	360°C
	Säurezahl (in mg KOH/g)	< 0,3
20	Atomanalyse	C, H, O

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

Beispiel 4

Je 15 GT basisch reagierender kationaktiver Substanzen und zwar Octadecylmethylendiamin, Dodecyltrimethylendiamin, Decyl-2-Imidazolin, 2-(Heptyl)-1-(2-hydroxyäthyl)-2-Imidazolin, 2-Octyl-1-(2-aminoäthyl)-2-Imidazolin werden in wäßrige Lösung (ad 100 GT Kondenswasser) mit modifizierten Polyacrylsäuren (Molgewichte zwischen 800 und 70.000) neutralisiert (pH-Wert der wäßrigen Lösung min. 6,8, max. 7,2), weiters werden 5-10 GT Octyl- und Nonylphenole mit 7 bis 12 Äthylenoxidanlagerungen zugefügt.

Die so gewonnenen Reinigungskonzentrate werden in 3-15%iger Lösung in entmineralisiertem Wasser für die on-line Reinigung von Kompressoren bei Gasturbinen entsprechend den Beispielen 1-3 verwendet und ergeben gute Detergentwirkung für die im Kompressor angesammelten Verunreinigungen.

Beispiel 5

Je 12 GT Äthylendiaminalkoxyolat mit 10 Molen Propylenoxid und 11 Molen Äthylenoxid sowie ein quaternisierter Talfettaminpolyglykoläther mit insgesamt 10 angelagerten Äthylenoxidmolekülen werden in wäßriger Lösung (ad 100 GT Kondenswasser) mit Maleinsäurecopolymeren (Molgewicht 1.000 bis 10.000) neutralisiert. Weiters werden 5-12 Gewichtsteile ethoxyliertes (17 Mole) Sorbitantriolate sowie Sucroseester von Palmöl-/Stearinsäuregemischen zugefügt.

Obige Reinigungskonzentrate werden zur off- und on-line Reinigung von Kompressoren in 2- bis 20%iger Lösung in entmineralisiertem Wasser mit gutem Erfolg eingesetzt.

50 Ansprüche

1. Wäßrige Reinigungsmittel für Kompressoren, insbesondere bei Gasturbinen, dadurch gekennzeichnet, daß sie heteropolare Verbindungen aus alkalisch reagierenden kationaktiven waschaktiven Stoffen und Polymeren bzw. Copolymeren organischer ungesättigter Säuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 500, sowie nichtionogene waschaktive Stoffe enthalten, einen Metallionengehalt von unter 25 ppm und in der Anwendungskonzentration einen pH Wert zwischen 6 und 8 aufweisen.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationaktiven waschaktiven Stoffe aus der Gruppe Alkylamide, Alkylamine, Äthylenoxidanlagerungsprodukte der Alkylamide und Alkylamine,

Alkylmethyldiamin, Alkyltrimethyldiamin, Alkyl-2-Imidazoline, 2-Alkyl-1-(2-hydroxyäthyl)-2-Imidazoline, 2-Alkyl-1-(2-aminoäthyl)-2-imidazolin, Äthylendiaminalkoxylate und quaternäre basische Ammonium-verbindungen gewählt sind.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren bzw. Copolymeren aus Acrylsäure und/oder Maleinsäure gebildet sind.
4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionogenen waschaktiven Stoffe aus der Gruppe Äthylenoxidanlagerungsprodukte an Fettsäuren, aliphatische Alkohole, Alkylphenole, Polypropylenderivate, wobei alle diese Verbindungen wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweisen, und gegebenenfalls äthoxylierte, Sorbitan- und Sucroseester gewählt wird.
5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß weiters Dimethylester der Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure enthalten sind.
6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen den kationaktiven und nichtionogenen waschaktiven Stoffen zwischen 20:1 und 1:20 liegt.
7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel in entmineralisiertem Wasser in einer Konzentration zwischen 1 und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 3 und 10 Gew.% vorliegt.
8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel bei seiner Anwendung einen pH-Wert zwischen 6,5 und 7,5 aufweist.

20

25

30

35

40

45

50

55