



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Miljørigtigt vaskemiddel

MUDP Rapport

August 20022

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Teknologisk Institut

Josefine Karna Corfits Johansen

Alexander Sandahl

Maria Barmar Larsen

Emil Tveden Bjerglund

Stefania Butera

Nopa Nordic A/S

Anne Thomsen

Christina Moeslund Zeuthen

Aske Birkbak Bildtoft

Grafiker: Teknologisk Institut

Fotos: Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-437-7

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	4
1. Resumé og konklusion	5
2. Introduktion	6
2.1 Tensider i vaskemidler	7
3. Tensidernes opbygning	8
3.1 Tensider	8
3.1.1 Hydrofil	8
3.1.2 Hydrofob	8
3.2 Formulering af vaskemidler	9
4. Reststrømme og fremstilling af tensider	10
4.1 Identificering af reststrømme	10
4.2 Traditionelle fedtsyrekædelængder	10
4.3 Alternative fedtsyrekædelængder	11
4.4 Fremstilling af tensider	11
5. Karakterisering af tensider	12
5.1 Introduktion til HLD-NAC-modellen for formulering med tensider	12
5.1.1 Effekt af at kende HLD for en formulering	12
6. Performancetest	14
6.1 Tensid A og Tensid B	14
7. LCA- og miljøvurderinger	18
7.1 Formål	18
7.2 Afgrænsning	18
7.2.1 Funktionel enhed	18
7.2.2 Systemgrænser	19
7.3 Metoder	19
7.3.1 LCA-modellering og LCA-metode	19
7.3.2 Definition af de undersøgte tensider	19
7.4 LCA-modellering	20
7.4.1 Vigtige antagelser og usikkerhedskilder	20
7.4.2 Endelig LCA-model	20
7.5 Resultater og diskussion	20
7.6 Konklusion på LCA-screeningen	22
8. Perspektivering	24
8.1 Perspektivering/fremtidige mål	24
9. Bibliografi	25

Forord

Denne rapport beskriver mål, metode og opnåede resultater for projektet Miljørigtigt vaskemiddel. Formålet med projektet Miljørigtigt vaskemiddel var at udvikle bæredygtige vaskeaktive stoffer (tensider) baseret på reststrømme fra eksisterende produktioner med det formål at erstatte traditionelle fossilt baserede råvarer. Projektet blev gennemført i et samarbejde mellem Nopa Nordic A/S og Teknologisk Institut.

Nopa Nordic, der har stor erfaring inden for formulering af vaskemidler, har i projektet bidraget med sin dybe forståelse af vaskemidlers sammensætning. Nopa Nordic har desuden bidraget med viden om, hvilke komponenter der kan anvendes i en formulering for vaskemidler, og de anvendte komponenters effekt på den endelige formulering. Teknologisk Institut har bidraget med identificering af potentielle reststrømme til fremstilling af tensider, grundlæggende kemisk forståelse, fremstilling af bæredygtige tensider og sparring om effektiv forsøgsplanlægning til kemisk forståelse af tensidernes effekt.

Projektledelsen blev varetaget af Maria Barmar Larsen (Teknologisk Institut), og de primære kræfter i arbejdet blev leveret af Anne Thomsen, Christina Moeslund Zeuthen og Aske Birckbak Bildtoft (Nopa Nordic A/S) samt Josefine Karna Corfits Johansen, Emil Tveden Bjerglund, Alexander Sandahl, Anders Bank Blichfeld og Stefania Butera (Teknologisk Institut).

Projektet blev gennemført i perioden 1. december 2019 til 31. december 2021 med økonomisk støtte fra Miljøstyrelsens Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP).

Projektet blev fulgt af Nikolaj Haulrik (Nopa Nordic) og Lars Haahr Jepsen (Teknologisk Institut) samt Nadine Heidi Brueckmann og Mette Bøhnke (Miljøstyrelsen).

1. Resumé og konklusion

Projektets fokus var at udfordre vaskemiddelbranchens brug af klassiske, vaskeaktive stoffer (tensider). Nopa Nordic A/S er førende i levering af skræddersyede grønne løsninger inden for vaskemidler og produkter til personlig pleje og rengøring. Formålet for projektet har været at udvikle bæredygtige tensider med en effektivitet på højde med eller højere end de traditionelt anvendte og samtidig eliminere dannelsen af 1,4-dioxane, der har CLP-klassificeringen 'karcinogen 2', og som fremkommer i mindre mængde under fremstillingen af klassiske tensider til vaskemidler.

Vaskemiddelbranchen har længe fastholdt lauryl/dodecyl (C12-C14) som hydrofob kæde i de anvendte tensider, da netop den længde resulterer i tensider med en god effektivitet. Den hydrofile del af tensidet udgøres typisk af ethyleneoxidkæder (EO) med en længde på 3,7 eller 9 enheder. Tidligere forsøg på ændringer af tensidet har fokuseret på en 1:1-erstatning. Denne erstatning har bl.a. ført til en såkaldt beklagelig ("regrettable") substitution af C12-C14-kæden til anvendelse af palmekerneolie, der er mindre bæredygtig end anvendelsen af fossilt baserede ressourcer.

Det er i projektet lykkedes at fremstille effektive tensider (Tensid A og Tensid B). Tensiderne er fremstillet med en kædelængde på C18 ud fra reststrømme til at erstatte den hydrofobe halvdel af tensidet og sukkerbaserede hovedgrupper, der er væsentlig anderledes end EO-kæderne, til at erstatte den anden halvdel af tensidet. Tensiderne er udviklet med henblik på anvendelse i miljøvenlige og skalerbare fremstillingsmetoder. De udviklede tensider er nonioniske tensider, der typisk anvendes i både flydende vaskemiddel og vaskepulver, mens kationiske tensider oftest kun anvendes i flydende vaskemidler.

Tensiderne er vurderet på baggrund af egenskaberne i forhold til formulering til et vaskemiddel og performance i et vaskemiddel samt på baggrund af LCA-beregninger. Hovedkonklusionen for det bedst performende tensid er:

Tensid A

- har en bedre vaskeeffektivitet end de nuværende anvendte tensider i flydende vaskemidler, på trods af at Tensid A er svært at formulere med, da det ikke er fuldt opløseligt og smeltbart i formuleringen
- har halvt så stort CO₂-aftryk i forhold til nuværende anvendte tensider.

2. Introduktion

Nopa Nordic er Nordens største private labelproducent af produkter til vask, rengøring og personlig pleje. I 1993 lancerede Nopa Nordic virksomhedens første svanemærkede produkt, og siden dengang har bæredygtighed været en del af virksomhedens DNA. Nopa Nordic er specialist i at udvikle bæredygtige, miljømærkede produkter og har af den grund udfaset uønskede kemikalier i produktporteføljen. Næste ambitiøse mål er at sikre, at Nopa Nordics produkter kun indeholder råvarer fra bæredygtige kilder.

Nopa Nordic anvender årligt mere end 5.000 tons vaskeaktive stoffer (tensider), der traditionelt set er baseret på anvendelse af fossilt baserede ressourcer. Tensiderne indgår i virksomhedens produkter til vask, rengøring og personlig pleje. I fx flydende vaskemidler udgør tensider omkring 40 % af produktet og er en af de vigtigste komponenter. Et tensid består i de fleste tilfælde af to dele; en olie-kæde (hydrofob) og en vandopløselig hovedgruppe (hydrofil). Tilsammen danner de to dele et kemisk grundlag (via micelledannelse), der gør det muligt at blande vandige faser og oliefaser og således opnå en effektiv opløsning af snavs.

Gennem de senere år er den hydrofobe del af tensidet delvist blevet erstattet med palmekerneolie, der er et restprodukt fra palmeolieproduktion, men det har vist til at være en såkaldt "regrettable" substitution, da bl.a. CO₂-aftrykket er 30 % dårligere sammenlignet med 100 % fossilt baserede tensider. Det er ligeledes blevet forsøgt delvist at erstatte den hydrofile del af tensidet, ofte bestående af ethyleneoxiddkæder (EO), med et grønnere alternativ, men dette løser ikke udfordringen med dannelsen af 1,4-dioxane, der har CLP-klassificeringen 'karcinogen 2', og som fremkommer i mindre mængde under fremstillingen af EO-kæder. Ej heller løser det den udfordring, at fremstillingsprocessen for EO-kæder er energikrævende.

Udfordringen med de ovenfor beskrevne substitutionsløsninger er, at de søger en 1:1-erstatning i forhold til eksisterende tensider, hvilket ikke imødekommer de miljømæssige problematikker, der er forbundet med fremstillingen af klassiske tensider. Formålet med projektet har derfor været at forstå den grundlæggende sammensætning af tensider og udvikle nye tensider, som er baseret på reststrømme fra den danske industri, og ikke på rå- og/eller palmekerneolie, og som performer bedre eller på samme niveau som eksisterende tensider, herunder med hensyn til at eliminere dannelsen af 1,4-dioxane.

Der er i projektet hovedsageligt arbejdet med at udskifte den hydrofobe del af tensidet, hvor hydrofobe reststrømme kombineres med kendte hydrofile hovedgrupper i tensider fra andre applikationer end vaskemidler. I udviklingsforløbet er der arbejdet med implementering af nye performanceparametre og modeller i forhold til karakterisering af tensidernes egenskaber; dvs. parametre, der fx også tager højde for det miljø, tensiderne optræder i. Det er valgt, fordi der inden for branchen ikke er konsensus omkring, hvilke enkeltstående parametre det giver mening af måle i forhold til karakterisering af tensidernes effekt.

Målet med udviklingen i projektet Miljørigtigt vaskemiddel er at gøre det muligt for Nopa Nordic at fremstille mere bæredygtige tensidprodukter, der på sigt gør det muligt for Nopa Nordic at markedsføre produkter, der ikke alene er 100 % bæredygtigt fremstillet, men også 1,4-dioxanefri.

2.1 Tensider i vaskemidler

Størstedelen af de tensider, der anvendes ikke kun hos Nopa Nordic, men i hele verden i produkter til vask og rengøring, indeholder en hydrofob C12-C14-fedtsyrekæde i kombination med en hydrofil hovedgruppe bestående af 3-8 EO-enheder. Litteraturen viser, at netop disse kombinationer giver den ønskede effekt af tensidet i vaskemidler.

En fedtsyresammensætning, der hovedsageligt består af C12-C14, forekommer primært i fødevarerne palmekerne- og kokosolie. Det vil derfor forventeligt ikke vil være muligt at skaffe fedtsyrer i den ønskede sammensætning fra kendte ressourcer i de nødvendige mængder (uden at skulle opkoncentrere små mængder fra mange, mindre reststrømme) uden at skulle konkurrere med fødevarerbranchen, hvilket ikke er ønskeligt. I projektet er det tanken at substituere de fossilt baserede dele af tensidet med lignende dele fra reststrømme. Det kan dog ikke forventes, at reststrømmene består af den optimale sammensætning af fedtsyrekæder til den hydrofobe del af tensidet. Det forventes derimod, at sammensætningerne af fedtsyrekæder i reststrømme vil spænde over flere forskellige kædelængder og derfor efter bearbejdning vil resultere i tensider med en varierende kædelængde. Denne ændring af sammensætningen vil have ukendte effekter på tensidets performance. Der blev derfor i nærværende projekt arbejdet med at forstå, hvilke effekter kædesammensætningen har på performance.

Ligeledes vil den hydrofile del af tensidet skulle udskiftes med en ressource fra fx reststrømme. Der findes mange forskellige mulige hydrofile hovedgrupper, men den mest udbredte sammensætning af den hydrofile del til nonioniske tensider, er en ethyleneoxidkæde af varierende længde. Ethyleneoxidkæder kommer fra fossile ressource, hvorfor det forventes, at alternative muligheder til den hydrofile hovedgruppe skal undersøges og identificeres. Der er i projektet arbejdet med at opnå forståelse af samspillet mellem kædelængderne og antallet af de polære grupper indflydelse på tensidets kemiske og fysiske egenskaber. Denne forståelse vil dernæst indgå ved fremstilling og optimering af tensider baseret på længere fedtsyrekæder end de kendte C12-kæder og forventes at resultere i tensider med andre kemiske strukturer end dem, der anvendes i dag. Nærværende projekt vil således bane vej for brugen af reststrømme, som i dag ikke tages i betragtning.

3. Tensidernes opbygning

3.1 Tensider

Tensider er overfladeaktive stoffer, der sænker overfladespændingen mellem to faser (fx vand og olie). Herved blandes de to faser lettere, hvilket giver emulsionsdannelse. På molekylært niveau lægger tensidet sig i grænsefladen mellem de to faser med en specifik orientering. De to faser er ofte væskefaser bestående af en hydrofil fase (fx vand) og en hydrofob fase (fx olie). Orienteringen af tensidet sker som en konsekvens af dets struktur, som består af en hydrofob kæde og en hydrofil hovedgruppe, hvilket også gør molekylet i stand til at danne miceller omkring oliebase-rede urenheder, som ellers ikke er vandopløselige.

3.1.1 Hydrofil

Den hydrofile hovedgruppe kan grundlæggende findes i fire forskellige former: anionisk, kationisk, nonionisk og amfotert. Klassiske eksempler på de forskellige hovedgrupper er angivet i TABEL 1.

TABEL 1. Eksempel på forskellige hydrofile hovedgrupper.

Type	Kemisk gruppe	Navn på Lauryl Tensid
Anionisk	Sulfat	SLS (sodium lauryl sulfat)
Kationisk	Pyridinium	Laurylpyridinium klorid
Nonionisk	Ethylene oxide (EO)	Lauryl ethoxylate
Amfotert	N-oxid	LDAO (lauryldimethylamine oxide)

Den hydrofile hovedgruppe har til opgave at øge tensidets vandopløselighed, og hovedgruppen balancerer derved tensidets egenskaber i kombination med den hydrofobe kæde. Nopa Nordic anvender oftest nonioniske tensider i deres vaskemidler, hvor EO-kæden som hydrofil hovedgruppe er den mest anvendte. Denne giver gode muligheder for at justere tensidets egenskaber ved at ændre antallet af EO-enheder (flere EO-enheder giver et mere vandopløseligt tensid). EO-kæderne produceres fra fossile kilder, hvorfor der i dette projekt er blevet testet alternative, biobaserede (og sukkerbaserede) hydrofile hovedgrupper.

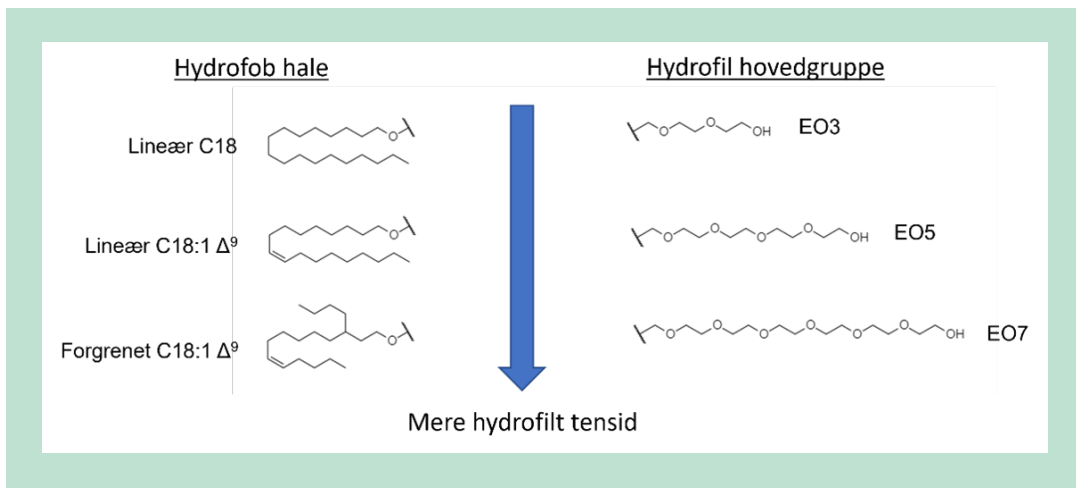
3.1.2 Hydrofob

Den hydrofobe kæde bestemmer, hvor godt tensidet opløser fedtede urenheder. Der er relativt få parametre at justere for den hydrofobe kæde: antallet af CH₂-enheder (længden), antallet af cis-dobbeltbindinger og evt. forgrening.

Effekten af de tre parametre følger egenskaberne for ikke-cykliske kulbrinter:

- desto længere kæde, desto mere krystallinsk
- desto flere cis-dobbeltbindinger og forgreninger, desto mindre krystallinsk.

Generelt kan det siges, at jo mindre krystallinske stofferne er, des mere vandopløselige er de, hvorfor variation af disse tre parametre kan bidrage til at modulere vandopløseligheden af hele tensidet (Se FIGUR 1).



FIGUR 1. Ved at tilføje dobbeltbindinger og forgreninger på den hydrofobe kæde øger man vandopløseligheden af tensidet. Ligeledes øges vandopløseligheden ved at øge længden af EO-kæden. Det er derfor en kombination af disse to, der bestemmer egenskaberne for det endelige tensid.

Den hydrofobe kæde kan enten syntetiseres fra fossile kilder, bl.a. gennem den såkaldte Shell Higher Olefin Process (SHOP), fra ethylene eller fra naturlige kilder. De naturlige kilder er oftest vegetabiliske fedtstoffer, som optræder i form af triglycerider. Hvis den hydrofobe kæde er produceret syntetisk, kræves der mindre forarbejdning for inkorporering i det endelige tensid, mens triglyceriderne fra vegetabiliske fedtstoffer har behov for mere forarbejdning, hvis man ønsker at producere det samme tensid fra to forskellige kilder.

I nærværende projekt er forskellige typer af hydrofobe kæder blevet undersøgt, og der er blevet identificeret en triglyceridfraktion, som overvejende indeholder store mængder af olein (C18:1 Δ⁹, afbildet som reduceret etherform på FIGUR 1).

3.2 Formulering af vaskemidler

I tekstilvaskemidler bruges typisk følgende grupper af råvarer: Tensider, enzymer samt kompleksbindere og polymerer med dispergerende egenskaber og egenskaber, som sikrer, at tekstilerne forbliver pæne efter flere vaske.

I vaskepulver anvendes der desuden et buildersystem, som afhænder vandet. I vaskepulver til hvide tekstiler benyttes også et blegemiddelsystem, som består af et blegemiddel og en aktivator, som får blegemidlet til at fungere ved lavere temperaturer.

4. Reststrømme og fremstilling af tensider

4.1 Identificering af reststrømme

Der blev i projektet løbende identificeret potentielle reststrømme til anvendelse af substitution af de fossile baserede kilder, der normalt anvendes i tensidproduktionen. De identificerede reststrømme i screeningsarbejdet blev rangeret i henhold til følgende parametre: indhold af C12/C14-fedtsyre kæder (med tanke på at foretage en 1:1-substitution), tilgængelighed af fedtsyrerne uden yderligere separation/oprensning og mængderne af de tilgængelige reststrømme.

4.2 Traditionelle fedtsyre kædelængder

Tensider baseret på C12-C14-fedtsyre kæder er alment udbredt i branchen, hvorfor der indledningsvist blev undersøgt potentielle reststrømme i markedet, hvor indholdet af C12-C14-fedtsyre kæder var højt. For C12 findes det største, naturlige indhold i palmekerneolie eller kokosolie (TABEL 2), mens det største naturlige indhold af C14 findes i muskatnøddesmør (TABEL 3).

TABEL 2. Oversigt over naturlige kilder og indhold af C12.

Kilde	Procentdel C12
Palmekerneolie	~48 %
Kokosolie	~48 %
Modificeret soja	~30 %
Black Soldier Fly	~30 %
Muskatnød	8-12 %
Ferskenpalmekeerne	~10 %
Betelnød	~9 %
Dadelpalmenød	0,5-5 %

TABEL 3. Oversigt over naturlige kilder og indhold af C14.

Kilde	Procentdel C14
Muskatnøddesmør	~75 %
Orrisrod	~56 %
Irisrod	~43 %
Palmekerneolie	~16 %
Kokosolie	8-21 %
Mælkefedt bovin og human	5-11 %
Durian	~2,5 %

Da kilder baseret på C12 eller C14 findes relativt få steder i naturen, var det relevant at undersøge alternative kilder eller reststrømme og disses fedtsyresammensætninger, da de naturlige kilder ellers vil kræve en uønsket yderligere oprensning.

4.3 Alternative fedtsyrekædelængder

Screeningsarbejdet afdækkede flere potentielle reststrømme med et højt fedtsyrekædeindhold. Fedtsyresammensætningen bestod primært af C16-C18-kæder, hvilket vil resultere i tensider med ændret kemisk sammensætning relativt til eksisterende tensider på markedet inden for vaskemidler.

Det var ved projektets start ukendt, hvilken effekt en ændring af fedtsyresammensætningen i den hydrofobe kæde vil have på det endelige tensids egenskaber. Det forventes dog, at en forlængelse af fedtsyrekæden, grundet øget hydrofobicitet, vil sænke vandopløseligheden af det færdige tensid. Forlængelsen forventes ligeledes at ville forringe tensidets evne til at opløse/fjerne hydrofobe urenheder, da en ændring i kædelængden vil påvirke tensidets evne til at danne miceller. Samtidig vil fedtsyresammensætningen i de forskellige reststrømme bestå af en blanding af både mættede og umættede fedtsyrer, der ligeledes vil have en effekt på opløseligheden og evnen til micelledannelse. Tensidets samlede egenskaber vil forventeligt kunne korrigeres og kompenseres for ved at ændre på sammensætningen af den hydrofile hovedgruppe, der opsættes på tensidet.

Der findes tensider baseret på C16-C18-kæder på markedet, men de anvendes kun i et begrænset omfang inden for vaskemidler. Der findes ligeledes kun få værktøjer til at estimere tensidets egenskaber ud fra tensidernes kemiske sammensætning og det miljø, hvori tensiderne anvendes (fx vandets hårdhed, temperatur og mængden af 'snavs'). Det er derfor relevant at inddrage andre værktøjer fra andre brancher til at bestemme tensidernes karakteristika (se kapitel 5).

4.4 Fremstilling af tensider

Der blev i projektet syntetiseret to tensider (fremover kaldet Tensid A og Tensid B, fremstillet med henholdsvis syntese A og syntese B) ud fra reststrømme med fedtsyresammensætninger med en større mængde C16-C18-kæder. Der blev ved valget af de hydrofile hovedgrupper, taget højde for denne ændring i fedtsyresammensætningen i den hydrofobe del af tensidet. Indledningsvist blev der fremstillet mindre mængder på gramskala af Tensid A og Tensid B for at optimere syntesen og afprøve forskellige synteseveje. Efterfølgende blev der fremstillet mængder på kiloskala af hvert tensid, som blev testet hos Nopa Nordic for performance i vasketests (se kapitel 6).

Den specifikke fremstilling af tensiderne bliver af fortrolighedshensyn ikke fremført i nærværende rapport.

5. Karakterisering af tensider

I vaskemiddelbranchen findes der mange forskellige metoder til at karakterisere egenskaberne af tensider i forhold til deres performance. Disse metoder, og hvornår hvilke egenskaber rapporteres, er ikke standardiseret på tværs af branchen, og der mangler derfor ofte et sammenligningsgrundlag for tensider. I projektet blev HLD-teorien indarbejdet som et muligt sammenligningsgrundlag, der beskriver både karakteristika og performance for tensider i en fuld formulering som vaskemiddel (fx tages temperatur, vandets hårdhed og saltkoncentration med i betragtning). Specifikt blev teorien anvendt til at vurdere, hvilke ændringer af den hydrofile del af tensidet der er nødvendige for at kompensere for ændringer i den hydrofobe del (fx overgang fra C12-C14- til C16-C18-kædelængder) og bibeholde den ønskede performance for tensidet.

5.1 Introduktion til HLD-NAC-modellen for formulering med tensider

Historisk har videnskabelig litteratur vedrørende tensider haft et stort fokus på fundamentale parametre, fx cloud point eller CMC-værdi. Nyere tendenser i litteraturen vedr. formuleringer peger på, at en sådan tilgang er for forsimplet, idet der ikke tages højde for det miljø, tensiderne skal virke i. Faktorer som temperatur og saltindhold har en stor indflydelse på tensiders virkemåde, og det er derfor ikke gavnligt at fokusere udelukkende på de fundamentale parametre.

For at inddrage effekten af det miljø, tensiderne skal virke i, er modellen "Hydrophilic-Lipophilic Difference – Net Average Curvature" (HLD-NAC) udviklet. Dette kapitel introducerer modellen, og hvordan den blev integreret i arbejdet i Miljørigtigt vaskemiddel. Konceptet er udviklet i regi af olieindustrien med henblik på "Extended Oil Recovery" (EOR), men er også anvendeligt i forhold til formulering af vaskemidler (se fx [1]). Det faglige indhold i rapporten er baseret på *Surfactant Science: Principles & Practice* [2] og *How to Formulate Biobased Surfactants Through the HLD-NAC Model* [3]. Disse kilder går langt mere i dybden med teorien bag og argumenter for anvendelse af disse principper, mens denne rapport forsøger at kondensere teorien og metoderne for at give et bedre overblik.

5.1.1 Effekt af at kende HLD for en formulering

Hydrophilic-Lipophilic Difference (HLD) forsøger at beskrive en "optimal" formulering, der balancerer de forskellige ingredienser, og er således en model for selve systemet og ikke blot for tensidet. HLD er givet ved Ligning 5.1 og angiver en balance mellem beskrivende tal for hhv. tensid ($SurfNo$) og olie ($OilNo$) samt parametre for temperatur ($f(T)$) og saltindhold ($f(S)$).

$$HLD = SurfNo + OilNo + f(T) + f(S) \quad \text{Ligning 5.1}$$

Et kendetegn for en formulering ved $HLD = 0$ er, at grænsefladespændingen mellem vand- og oliefasen er ved et minimum, og dermed også det optimale punkt for at opløse olie og vand sammen. Dette bidrager til en god befugtning/wetting, som hjælper til at skabe kontakt mellem olie/snavs og vaskevandet. $HLD = 0$ er dog også et minimum i forhold til stabilitet af emulsioner, og i praksis findes den bedste vaskeevne ved HLD en smule under 0.

Typisk præsenteres HLD på nedenstående vis (Ligning 5.2), hvor Cc angiver en karakteristisk værdi for tensidet, og $EACN$ angiver "effective alkane carbon number" for olien. Disse værdier kan slås op for kendte tensider eller måles for nye. Konstanten k er en skaleringsfaktor, der typisk sættes til 0,17. ΔT er temperaturforskellen fra standardbetingelser (25° C), mens α vari-

erer og afhænger af tensidtypen for at reflektere typernes forskellige temperaturafhængigheder (fx 0,01 for anioniske, -0,06 for ethoxylater og ~0 for alkyl polyglukosider). Saltindholdet beskrives typisk som $0,13S$ for nonioniske tensider og $\ln(S)$ for ioniske tensider, hvor S er saltindhold i ækvivalente gram NaCl pr. 100 mL.

$$HLD = Cc - k \cdot EACN - \alpha\Delta T + f(S)$$

Ligning 5.2

Det betyder, at hvis tensidets Cc-værdi kendes, og en generel værdi for EACN af "snavs" kan findes, så er det ligetil at beregne, hvornår formuleringen er i balance ($HLD = 0$). Derfra giver ligningen også inputs til, hvordan en formulering skal ændres for at bringe den ind i regimentet for olie-i-vand-emulsioner ($HLD < 0$). Do et al. har publiceret en artikel, som demonstrerer, hvordan dette koncept har været brugt til at undersøge den optimale vaskeevne af visse avancerede tensider i forhold til fedtstoffer med høje smeltepunkter ved koldvask [1].

6. Performancetest

6.1 Tensid A og Tensid B

I henhold til den standardiserede testmetode fra A.I.S.E. har Nopa Nordic evalueret vaskeeffektiviteten af de syntetiserede tensider, Tensid A og Tensid B, over for det normalvis anvendte nonioniske tensid i et udvalgt flydende vaskemiddel og en vaskepulverformulering. De syntetiserede tensider blev formuleret ind i en udvalgt formulering af flydende vaskemiddel og en vaskepulverformulering, som var de kommercielt tilgængelige tensider.

Der blev testet på 14 forskellige typer standardiserede pletter, som overordnet kan inddeles i tre forskellige grupper: de fedtholdige pletter, de enzymkrævende pletter og de farvede pletter. Hvert produkt er testet i tre vaske med to udgaver af de 14 pletter i hver for at korrigere for intern varians i pletterne. Inden vask fyldes maskinen med vasketøj svarende til tre kilo samt standardsnavs. Pletterne vurderes, når tøjet er tørt, ved at måle reflektansen Y. Jo højere reflektans, jo højere renhed af pletterne. På FIGUR 2 ses reflektansen samt standardafvigelsen på de 14 forskellige pletter for flydende vaskemiddel-formuleringer. I FIGUR 3 ses en parvis sammenligning af performance i flydende vask for de tre forskellige tensider.

Flydende Vask							
Wash performance according to A.I.S.E.							
Product name		Nopa Flydende Vask med almindeligt nonionisk tensid		Nopa Flydende Vask med tensid A		Nopa Flydende Vask med tensid B	
		Y	STD	Y	STD	Y	STD
Detergent dose		45 ml		45 ml		45 ml	
Wash temperature (°C)		30		30		30	
Water hardness (°dH)		14		14		14	
Tea	WESLWKC	50,63	1,58	51,77	0,91	51,00	1,02
Coffee	WESEWKC	60,60	1,06	61,02	0,33	61,20	0,79
Red Wine	WESRWKC	55,57	0,72	56,57	1,20	55,83	1,25
Bl[ue]berry Juice	CFT C-S-15	46,67	1,48	47,30	1,55	46,30	1,30
Tomato Puree	WESTPWKC	71,47	1,14	71,77	1,43	70,10	2,25
Salad Dressing Balsamico	CFT C-S-406	54,72	1,14	53,97	2,09	54,33	1,65
Fresh Mustard	WESFSWKC	70,97	0,25	71,87	0,26	71,53	0,64
Chocolate Drink, Pure	CFT C-S-44	47,08	0,50	47,63	0,25	47,40	0,36
Grass	CFT C-S-07	72,10	0,38	71,67	1,49	71,27	0,15
Grass and mud	WESGMWKC	48,27	0,55	48,25	0,72	48,67	0,36
Sleep Blood - Double App	WESDASBWKC	60,55	0,35	60,78	0,40	61,35	1,15
Improved Mineral oil on woven cotton	CFT C-01s	56,07	0,28	56,23	0,40	53,25	0,44
Cooked Beef Fat (PE/CO)	WESBBWKC	67,10	1,56	73,93	1,44	64,10	0,94
Fluid Make up	CFT C-S-17	60,18	0,65	60,45	0,88	59,30	0,40
Average		58,71	0,25	59,66	0,30	58,26	0,29

FIGUR 2. Reflektansen, Y, samt standardafvigelsen, STD, på hver af de 14 forskellige pletter efter vask med flydende vaskemidler med 1) almindeligt nonionisk tensid, 2) Tensid A eller 3) Tensid B.

The comparison of total performance (Average) of each product pair is statistical evaluated in the diagram below. The following colours are used:

- The product in the column is significantly better than the product in the row
- The product in the row is significantly better than the product in the column
- No significant difference between the products

Product	Nopa Flydende Vask med almindeligt nonionisk tensid	Nopa Flydende Vask med tensid A	Nopa Flydende Vask med tensid B
Nopa Flydende Vask med almindeligt nonionisk tensid		4,19	2,05
Nopa Flydende Vask med tensid A	4,19		5,88
Nopa Flydende Vask med tensid B	2,05	5,88	

FIGUR 3. Parvis sammenligning af den totale performance af det flydende vaskemiddel med et af de tre forskellige tensider. Hvis kassen er grøn, betyder det, at produktet i kolonnen (øverst) er signifikant bedre end produktet i rækken (til venstre). Hvis kassen er rød, betyder det, at produktet i rækken (til venstre) er signifikant bedre end produktet i kolonnen (øverst). Hvis kassen er gul, er der ingen signifikant forskel mellem de to.

Resultatet for flydende vask viser, at formuleringen med Tensid A totalt set vasker bedst rent. Derefter følger formuleringerne med det almindelige, nonioniske tensid og med Tensid B, som vasker rent på samme niveau. Det er specielt på de fedtholdige pletter, at formuleringen med Tensid A skiller sig ud og performer signifikant bedre end formuleringerne med det almindelige nonioniske tensid og Tensid B.

På FIGUR 4 ses reflektans og standardafvigelse på de 14 forskellige pletter for formuleringer af tensiderne i vaskepulver. På FIGUR 5 ses en parvis sammenligning af performance i vaskepulver for de tre forskellige tensider.

Vaskepulver

Wash performance according to A.I.S.E.

Product name		Nopa Color Vaskepulver med almindeligt nonionisk tensid		Nopa Color Vaskepulver med tensid A		Nopa Color Vaskepulver med tensid B	
		Y	STD	Y	STD	Y	STD
Detergent dose		41 g		41 g		41 g	
Wash temperature (°C)		30		30		30	
Water hardness (°dH)		14		14		14	
Tea	WESLTWKC	44,32	0,58	43,45	0,22	44,03	0,15
Coffee	WESECWKC	65,68	0,91	65,60	0,53	65,37	1,22
Red Wine	WESRWKC	52,13	0,12	51,48	0,76	52,20	0,83
Bl(blue)berry Juice	CFT C-S-15	49,82	0,45	48,58	0,53	49,23	0,62
Tomato Puree	WESTPWKC	76,88	1,00	74,13	0,40	73,87	0,08
Salad Dressing Balsamico	CFT C-S-406	55,98	1,19	48,58	2,27	47,55	1,05
French Mustard	WESFSMWKC	76,82	0,46	75,78	0,75	76,47	0,53
Chocolate Drink, Pure	CFT C-S-44	44,72	0,78	44,92	0,68	45,08	0,49
Grass	CFT C-S-07	72,53	0,21	70,02	0,30	69,87	0,16
Grass and mud	WESGMWKC	49,62	0,53	49,98	1,40	49,77	1,40
Sheep Blood - Double App	WESDASBWK	64,83	0,83	65,83	2,78	65,12	0,90
Improved Mineral oil on woven cotton	CFT C-01s	56,25	0,71	50,02	1,55	49,73	0,40
Cooked Beef Fat (PEICO)	WESBBWKC	64,53	1,93	52,82	6,97	48,00	4,56
Fluid Make up	CFT C-S-17	59,42	0,48	58,03	0,85	56,95	0,58
Average		59,54	0,23	57,09	0,60	56,66	0,38

FIGUR 4. Reflektansen, Y, samt standardafvigelse, STD, på hver af de 14 forskellige pletter efter vask med vaskepulver med almindeligt, nonionisk tensid, Tensid A eller Tensid B.

The comparison of **total performance (Average)** of each product pair is statistical evaluated in the diagram below. The following colours are used:

- The product in the column is significantly better than the product in the row
- The product in the row is significantly better than the product in the column
- No significant difference between the products

Product	Nopa Color Vaskepulver med almindeligt nonionisk tensid	Nopa Color Vaskepulver med tensid A	Nopa Color Vaskepulver med tensid B
Nopa Color Vaskepulver med almindeligt nonionisk tensid		6,65	11,27
Nopa Color Vaskepulver med tensid A	6,65		1,05
Nopa Color Vaskepulver med tensid B	11,27	1,05	

FIGUR 5. Parvis sammenligning af den totale performance af vaskepulveret med en af de tre forskellige tensider. Hvis kassen er grøn, betyder det, at produktet i kolonnen (øverst) er signifikant bedre end produktet i rækken (til venstre). Hvis kassen er rød, betyder det, at produktet i rækken (til venstre) er signifikant bedre end produktet i kolonnen (øverst). Hvis kassen er gul, er der ingen signifikant forskel mellem de to.

Resultatet for vaskepulver viser, at formuleringen med det nuværende, nonioniske tensid totalt set er bedre end formuleringerne med Tensid A og med Tensid B, som har en vaskeeffektivitet på samme niveau. Det er blandt andet på de fedtholdige pletter, at formuleringen med det almindelige nonioniske tensid er markant bedre end de to øvrige formuleringer.

At Tensid A og Tensid B vasker bedst rent i flydende vask kan skyldes, at der til denne formulering også er tilsat et anionisk tensid, hvilket ikke er tilfældet i vaskepulverformuleringen. Tensid A og Tensid B i kombination med det anioniske tensid kan styrke vaskeeffektiviteten på de

fedtholdige pletter. Der er også forskel på mængden af tilsat tensid i flydende vaskemiddel-formuleringer og vaskepulverformuleringer, hvilken også vil have en indflydelse på den endelige performance. Baseret på resultaterne fra vasketests er det oplagt at fortsætte med at optimere Tensid A med fokus på anvendelse i flydende vaskemiddel.

Ud over tensidernes performance er tensidernes miljømæssige påvirkning under fremstilling vigtigt. Den miljømæssige påvirkning vurderes på baggrund af en livscyklusanalyse (LCA), der præsenteres i det følgende kapitel.

7. LCA- og miljøvurderinger

7.1 Formål

Formålet med LCA-screeningen er at foretage en indledende miljøvurdering af seks forskellige produktionsmetoder for følgende seks tensider, som bruges i vaskemidler.

Standardproduktionsmetoder

1. Standardtensid til vaskepulver: en blanding af 45 % alkoholethoxylate C12-C14 3EO og 55 % alkoholethoxylate C12-C14 9EO
2. Standardtensid til flydende vaskemidler: Alkoholethoxylate C12-C14 7EO

Standardtensider (alkoholethoxylater, AE) fremstilles ved at blande en hydrofil del (ethylenoxid, EO) med en hydrofob del (fatty alkohol), som fremstilles af petrokemiske eller biobaserede råvarer. Hos projektpartneren Nopa Nordic er et tensid med en hydrofob kæde (fatty alcohol) fra palmekerneolie og en syntetisk fremstillet hydrofil hovedgruppe (EO) valg til sammenligning i LCA-screeningen.

Alternative produktionsmetoder

3. Tensid B - ud fra biobaseret Stof 1
4. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) - ud fra biobaseret Stof 2
5. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) med Solvent 2 i stedet for Solvent 1 - ud fra biobaseret Stof 2
6. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) med recirkulering af 90 % Solvent 2 - ud fra biobaseret Stof 2.

Studiets primære formål er at undersøge og sammenligne klimabelastningen, dvs. global opvarmning (GWP, Global Warming Potential).

Nopa Nordic er interesseret i at bruge resultater fra LCA-screeningen for at optimere deres produktion ud fra et miljøperspektiv.

7.2 Afgrænsning

7.2.1 Funktionel enhed

Den undersøgte funktionelle enhed svarer til 1 kg tensid for seks forskellige tensider, som er typisk brugt i produktion af vaskemidler i Danmark:

1. Standardtensid til vaskepulver: en blanding af 45 % alkoholethoxylate C12-C14 3EO og 55 % alkoholethoxylate C12-C14 9EO
2. Standardtensid til flydende vaskemidler: Alkohol ethoxylate C12-C14 7EO
3. Tensid B - ud fra biobaseret Stof 1
4. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) - ud fra biobaseret Stof 2
5. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) med Solvent 3 i stedet for Solvent 1 - ud fra biobaseret Stof 2
6. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) med recirkulering af 90 % af Solvent 2 - ud fra biobaseret Stof 2.

De seks undersøgte tensider er nærmere beskrevet i afsnit 7.3.2.

Det er en afgørende forudsætning for LCA'en, at de seks ovennævnte tensider leverer den samme funktion og kvalitet, da det ikke er muligt at udføre LCA på ikke-sammenlignelige systemer. Den samme mængde af de seks tensider skal således kunne vaske på samme måde (fx samme mængde vasketøj, på samme temperatur og med samme kvalitet og resultat).

7.2.2 Systemgrænser

LCA-studiet afgrænses til en sammenligning af de seks ovennævnte tensider udelukkende på produktionsniveau (cradle-to-gate-LCA). LCA-screeningen stopper således ved fremstilling af selve tensidet. Afgrænsningen for beregningerne betyder, at miljøpåvirkning fra følgende moduler ikke er medregnet:

- Fremstilling af selve vaskemidlet ud fra de producerede tensider
- Transport af de producerede vaskemidler til engros-/detailhandel samt til kunden
- Anvendelse af vaskemidlet
- Bortskaffelse/end-of-life.

Afgrænsningen foretages, da det ikke forventes, at inklusionen af de øvrige faser vil påvirke resultaterne væsentligt.

7.3 Metoder

7.3.1 LCA-modellering og LCA-metode

Til beregning af LCA-resultater er GaBi v.10.6.0.110 software anvendt til klassificering og karakterisering af input- og outputflows. Resultaterne er angivet som karakteriserede resultater, dvs. LCIA-resultater (Life Cycle Impact Assessment).

Data Life Cycle Inventory (LCI) er blevet hentet fra ecoinvent Database 3.6 og i et enkelt tilfælde fra et datablad fra Virksomhed A, som indeholder klimapåvirkningerne for en række alternative, biobaserede råvarer for produktion af kemikalier.

Beregningerne udføres for LCIA miljøpåvirkningskategorien global opvarmning, total (GWP, Global Warming Potential), som beskrevet i EF 3.0 (Environmental Footprint 3.0, som er udgangspunkt for EU-initiativet Product Environmental Footprint, PEF), og målt i [kg CO₂-ækv.]. LCIA-resultaterne er relative udtryk, som ikke forudsiger påvirkninger på kategori-end-point eller af overskridelser af tærskelværdier, sikkerhedsmarginer eller risikoniveauer.

7.3.2 Definition af de undersøgte tensider

Tilgangen til definitionen af de undersøgte tensider har været som følger:

Standardproduktionsmetoder

For standardtensider (Scenarie 1 og Scenarie 2) blev der taget udgangspunkt i eksisterende produktionsmetode hos Nopa Nordic. Tensiderne for Scenarie 1 og Scenarie 2 er beskrevet i Tabel 4 og Tabel 5.

Alternative produktionsmetoder

For de innovative tensider (Scenarie 3-6), der er blevet udviklet som en del af nærværende projekt, er synteseprotokoller blevet udarbejdet af Josefine Karna Corfits Johansen og Alexander Sandahl (Teknologisk Institut).

TABEL 4. Recept for produktion af 1 kg standardtensid til vaskepulver (Scenarie 1).

Råvare	Mængde [g]
Alkoholethoxylate C12-C14 3EO med hydrofob kæde fra palmekerneolie	450
Alkoholethoxylate C12-C14 9EO med hydrofob kæde fra palmekerneolie	550

TABEL 5. Recept for produktion af 1 kg standardtensid til flydende vaskemidler (Scenarie 2).

Råvare	Mængde [g]
Alkoholethoxylate C12-C14 7EO med hydrofob kæde fra palmekerneolie	1000

7.4 LCA-modellering

7.4.1 Vigtige antagelser og usikkerhedskilder

Recepterne er blevet modelleret i GaBi vha. en række datasæt, der repræsenterer de enkelte råvarer bedst muligt. Datasættene stammer i høj grad fra den internationalt anerkendte LCA-database ecoinvent v. 3.6. I nogle tilfælde har det dog ikke været muligt at finde et datasæt, der beskriver den eksakte råvare i nogen af de gængse LCA-databaser (ecoinvent eller GaBi). I disse tilfælde er der anvendt en proxy.

Solvent 3 (brugt i scenarierne 5-6) kan fremstilles ud fra mange forskellige råvarer. Da det endnu ikke vides, hvilken råvare det vil give mening at bruge i en egentlig produktion, er to underscenerier blevet anvendt, som beskriver hhv. den maksimale og den minimale klimabelastning fra produktion af Solvent 3 ved hhv. Kilde 1 og Kilde 2. Det betyder, at scenarierne 5 og 6 reelt består af 4 underscenerier, hhv. 5a og 5b, 6a og 6b. Produktion af Solvent 3 fra Kilde 1 medfører en 9 gange større klimabelastning sammenlignet med produktion af Solvent 3 fra Kilde 2.

Derudover er det i ecoinvent-databasen ikke nærmere specificeret, om datasættene for ethoxylated alcohol (AE3 og AE7) omfatter C12-C14 ethoxylated alcohol eller C12-C15 ethoxylated alcohol eller noget helt tredje. Disse datasæt anvendes alligevel, da der ikke har kunnet findes nogen alternative løsninger (jf. Tabel 3 og Tabel 4).

LCA-modellering af opvarmningsprocessen er meget kompleks, og derfor er det besluttet, at der i denne LCA-screening tages udgangspunkt i energiforbrug fra produktionsproces for almindelig tensidproduktion, fx AE3 og AE7, da deres produktionsproces kræver en lignende opvarmning til tilsvarende temperaturer. Dette er modelleret ved at tage udgangspunkt i et gennemsnit af ecoinvent datasæt "RER: ethoxylated alcohol (AE3) production, palm kernel oil" samt "RER: ethoxylated alcohol (AE7) production, palm kernel oil", hvor råvarerne er fjernet. Der er ikke foretaget følsomhedsanalyser, da opgaven er struktureret som en LCA-screening.

7.4.2 Endelig LCA-model

Tabel 3 og Tabel 4 opsummerer endelige LCI-datasæt, der er blevet anvendt i forbindelse med LCA-modellering.

TABEL 3. LCI-datasæt brugt til modellering af Scenarie 1 (produktion af 1 kg standardtensid til vaskepulver).

Råvare (→ proxy)	Mængde [g]	Database	Datasæt
Alkohol ethoxylate C12-C14 3EO	450	ecoinvent 3.6	RER: ethoxylated alcohol (AE3) production, palm kernel oil
Alkohol ethoxylate C12-C14 9EO → Alcohol ethoxylate C12-C14 7EO	550	ecoinvent 3.6	RER: ethoxylated alcohol (AE7) production, palm kernel oil

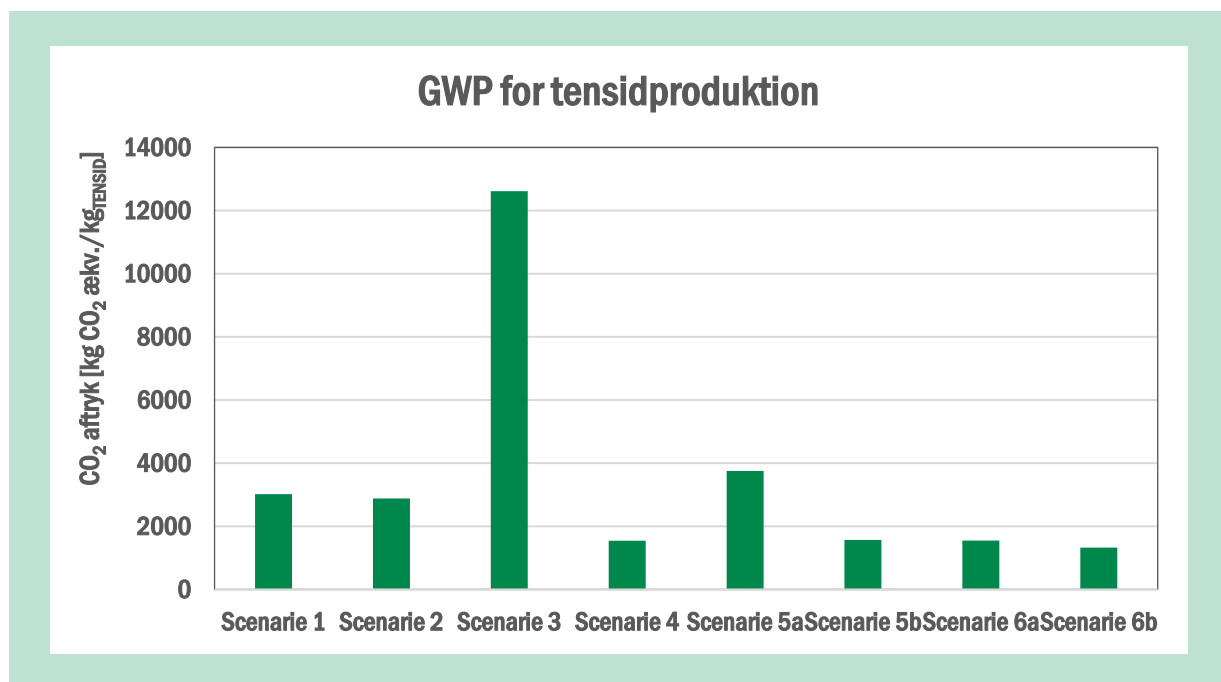
TABEL 4. LCI-datasæt brugt til modellering af Scenarie 2 (produktion af 1 kg standardtensid til flydende vaskemidler).

Råvare (→ proxy)	Mængde [g]	Database	Datasæt
Alkohol ethoxylate C12-C14 7EO	1000	ecoinvent 3.6	RER: ethoxylated alcohol (AE7) production, palm kernel oil

7.5 Resultater og diskussion

Resultaterne for klimabelastning fra produktionen af de seks undersøgte tensider er præsenteret i FIGUR 6. De efterfølgende tabeller præsenterer, hvor meget de enkelte delprocesser bidrager til den samlede klimabelastning for de seks scenarier.

Negative resultater betyder en miljøgevinst, mens positive resultater repræsenterer en miljøbelastning.



FIGUR 6. Klimabelastning i kg CO₂-ækv./kg_{TENSID} fra produktionen af de seks undersøgte tensider: Scenario 1: Standardtensid til vaskepulver (AE3+AE7). Scenario 2: Standardtensid til flydende vaskemidler (AE7). Scenario 3: Tensid B. Scenario 4: Tensid A, Solvent 1. Scenario 5a: Tensid A, Solvent 3 fra Kilde 1. Scenario 5b: Tensid A, Solvent 3 fra Kilde 2. Scenario 6a: Tensid A, Solvent 3 fra Kilde 1 med recirkulation. Scenario 6b: Tensid A, Solvent 3 fra Kilde 2 med recirkulation.

Det ses af resultaterne, at det mest miljøvenlige tensid er Tensid A, når dette produceres ud fra Solvent 3 fra Kilde 2, med recirkulering (Scenario 6b). Scenario 6 giver en klimabelastning på 1328 kg CO₂-ækv./kg_{TENSID}. Scenario 4 (hvor Tensid A produceres ud fra Solvent 1) og Scenario 6a (hvor Tensid A produceres ud fra Solvent 3 fra Kilde 1 med recirkulering) medfører den tilnærmelsesvis samme klimabelastning på hhv. 1543 og 1546 kg CO₂-ækv./kg_{TENSID} (svarende til 116 % af klimabelastningen fra Scenario 6b): dette skyldes, at fremstilling af syntetisk Solvent 1 er forbundet med stort set den samme klimabelastning som fremstilling af Solvent 3 fra Kilde 1.

Klimabelastningen fra produktion af Tensid A, ud fra Solvent 3 fra Kilde 2, uden recirkulering (Scenario 5b) ligger ligeledes på et lignende niveau (1571 kg CO₂-ækv./kg_{TENSID}, og svarende til 118 % af klimabelastningen fra Scenario 6b), hvilket skyldes, at fremstilling af Solvent 3 fra Kilde 2 også har en klimabelastning lignende syntetisk Solvent 1.

Scenario 5a (hvor Tensid A produceres ud fra Kilde 1, uden recirkulering) medfører en betydeligt højere klimabelastning på 3755 kg CO₂-ækv./kg_{TENSID} (svarende til 283 % af klimabelastningen fra Scenario 6b), hvilket primært skyldes fremstilling af Solvent 3 fra Kilde 1.

Forskellen mellem scenarierne 4, 5 og 6 består udelukkende i kilden for Solvent 1/Solvent 2: enten syntetisk Solvent 1, eller Solvent 3 fra forskellige feedstock. Blandt disse er syntetisk Solvent 1 den råvare, som medfører den laveste miljøbelastning, mens Solvent 3 fra Kilde 1 er den råvare, der medfører den største miljøbelastning. Dette betyder også, at det kunne være interessant at arbejde videre med en undersøgelse af recirkulering af syntetisk Solvent 1.

Den løsning, der til gengæld giver den største miljøbelastning, er Tensid B (Scenarie 3), med en samlet klimapåvirkning på 12.615 kg CO₂-ækv./kg_{TENSID} (svarende til 950 % af klimabelastning fra Scenarie 6b).

Almindelige produktionsmetoder for standardtensider til vaskepulver (Scenarie 1) og flydende vaskemidler (Scenarie 2) giver klimapåvirkning svarende til hhv. 3021 kg CO₂-ækv./kg_{TENSID} og 2881 kg CO₂-ækv./kg_{TENSID} (svarende til hhv. 228 % og 217 % af klimabelastningen fra Scenarie 6b). Dette skyldes, at alkoholethoxylate 3EO og alkoholethoxylate 7EO består af forskellige proportioner af hhv. fatty alkohol fra palmekerneolie (hvis anvendelse medfører en større klimabelastning) og ethyleneoxid (hvis anvendelse medfører en mindre klimabelastning), jf. Tabel 5 og Tabel 6. Resultatet for tensidet til vaskepulver er dog præget af en stor usikkerhed, da mere end 50 % af det samlede resultat stammer fra en proces (alkoholethoxylate 7EO), som anvendes som proxy for en anden proces (alkoholethoxylate 9EO).

TABEL 5. Bidrag af de enkelte delprocesser til den samlede klimabelastning for Scenarie 1 (produktion af 1 kg standardtensid til vaskepulver).

Delproces (→ proxy)	CO ₂ -aftryk [kg CO ₂ -ækv./kg _{TENSID}]
Alkoholethoxylate C12-C14 3EO	1437
Alkoholethoxylate C12-C14 9EO → Alkoholethoxylate C12-C14 7EO	1584
I alt	3021

TABEL 6. Bidrag af de enkelte delprocesser til den samlede klimabelastning for Scenarie 2 (produktion af 1 kg standardtensid til flydende vaskemidler).

Delproces	CO ₂ -aftryk [kg CO ₂ -ækv./kg _{TENSID}]
Alkoholethoxylate C12-C14 7EO	2881
I alt	2881

7.6 Konklusion på LCA-screeningen

Der er blevet udført en LCA-screening med det formål at foretage en indledende miljøvurdering af seks forskellige produktionsmetoder for følgende seks tensider, som er typisk brugt i produktion af vaskemidler i Danmark.

1. Standardtensid til vaskepulver: en blanding af 45 % alkoholethoxylate C12-C14 3EO og 55 % alkoholethoxylate C12-C14 9EO
2. Standardtensid til flydende vaskemidler: alkoholethoxylate C12-C14 7EO
3. Tensid B - ud fra biobaseret Stof 1
4. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) - ud fra biobaseret Stof 2
5. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) med Solvent 3 i stedet for Solvent 1 - ud fra Biobaseret Stof 2
6. Tensid A (90 % biobaseret + 10 % syntetisk) med recirkulering af 90 % Solvent 2 - ud fra biobaseret Stof 2.

LCA-screeningen er blevet udført for en funktionel enhed svarende til 1 kg tensid og under den afgørende forudsætning, at de seks ovennævnte tensider leverer den samme funktion og kvalitet.

LCA-studiet afgrænses til en sammenligning af de seks ovennævnte tensider udelukkende på produktionsniveau (cradle-to-gate-LCA). Beregningerne udføres for LCIA miljøpåvirkningskategorien global opvarmning (GWP, Global Warming Potential), som beskrevet i EF 3.0 (Environmental Footprint 3.0, som er udgangspunkt for EU-initiativet Product Environmental Footprint, PEF) og målt i [kg CO₂-ækv.].

Det ses af resultaterne, at det mest miljøvenlige tensid er Tensid A, når dette produceres ud fra Solvent 3 fra Kilde 2, med recirkulering af Solvent 3 (Scenarie 6b). Scenarierne 4, 6a og 5b (Tensid A produceret ud fra hhv. syntetisk Solvent 1, Solvent 3 fra Kilde 1 med recirkulering samt Solvent 3 fra Kilde 2 uden recirkulering) er forbundet med en 16-18 % større miljøbelastning. Scenarie 5a (hvor Tensid A produceres ud fra Kilde 1 uden recirkulering) medfører en betydeligt højere klimabelastning (svarende til 283 % af Scenarie 6b), hvilket primært skyldes fremstilling af Solvent 3 fra Kilde 1.

I scenarierne 4, 5 og 6 er de processer, der bidrager mest til det samlede resultat, dog alle modelleret vha. proxy'er, da det ikke har været muligt at finde datasæt for nogen af de relevante processer i eksisterende LCA-databaser. Resultater for disse scenarier er således præget af en betydelig usikkerhed. Forskellen mellem scenarierne 4, 5 og 6 består udelukkende i kilden for Solvent 1/Solvent 2: enten syntetisk Solvent 1 eller Solvent 3 fra forskellige feedstock. Blandt disse er syntetisk Solvent 1 den råvare, som medfører den laveste miljøbelastning, mens Solvent 3 fra Kilde 1 er den råvare, der giver den største miljøbelastning.

En anbefaling for det videre arbejde er derfor at undersøge recirkulering af syntetisk Solvent 1. Tensid B (Scenarie 3) er det tensid, der giver den største miljøbelastning (med en klimapåvirkning svarende til 950 % af Scenarie 6b), pga. anvendelsen af en kraftig drivhusgas (diklormetan) i processen. Almindelige produktionsmetoder for standardtensider til vaskepulver (Scenarie 1) og flydende vaskemidler (Scenarie 2) giver en klimapåvirkning svarende til hhv. knap 230 % og knap 220 % af Scenarie 6b.

8. Perspektivering

8.1 Perspektivering/fremtidige mål

I et videre forløb vil det være oplagt for Nopa Nordic at arbejde videre med opløseligheden af Tensid A ved at afprøve forskellige løsninger såsom at tilsætte co-surfaktant, solvent eller hydrotrop og regulere på parametre som varme og pH-værdi.

Nopa Nordics rejse i forhold til grønne råvarer er ikke afsluttet. Virksomheden arbejder sammen med flere industrielle partnere for at nå målet om en 100 % overgang fra fossile råvarer til naturlige råvarer, som om muligt vil være baseret på reststrømme. Nærværende projekt har givet anledning til overvejelse om den fremtidige retning og virksomhedens ambitioner om at tilvejebringe egen værdikæde for reststrømme. Men kan virksomheden bære projektet? Kan tilvejebringelsen lykkes igennem partnerskaber? Eller må virksomheden sørge for at være først til at anvende tredjepartstensider af naturlig oprindelse? Nopa Nordic har endnu ikke nået en konklusion, men vil bruge den kommende tid til at overveje de næste skridt. Der er imidlertid ingen ændring i ambitionen om fuldt og helt at udfase fossile råvarer.

9. Bibliografi

- [1] L. D. Do, C. Attaphong, J. F. Scamehorn og D. A. Sabatini, »Detergency of Vegetable Oils and Semi-Solid Fats Using Microemulsion Mixtures of Anionic Extended Surfactants: The HLD Concept and Cold Water Applications,« *Journal of Surfactants and Detergents*, pp. 373-382, 2014.
- [2] S. Abbott, *Surfactant Science - Principles & Practice*, Self-published, 2019.
- [3] E. Acosta og S. Sundar, »How to Formulate Biobased Surfactants Through the HLD-NAC Model,« i *Biobased Surfactants: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, 2019.

Miljørigtigt vaskemiddel

Projektet Miljørigtigt vaskemiddel har haft som mål at udvikle bæredygtige tensider med en effektivitet på højde med eller højere end de traditionelt anvendte tensider og samtidig eliminere dannelsen af 1,4-dioxane. 1,4-dioxane, der har CLP-klassificeringen 'karcinogen 2', fremkommer i mindre mængde under fremstillingen af klassiske gængse tensider til vaskemidler. Projektet er gennemført i et samarbejde mellem Nopa Nordic A/S, der er førende i levering af skræddersyede, grønne løsninger inden for vaskemidler og produkter til personlig pleje og rengøring, og det faglige center Produkt og Materiale kemi på Teknologisk Institut, der er specialiseret i udvikling af mere bæredygtige løsninger inden for kemiske produkter og processer.

Projektet har udviklet et miljøvenligt tensid, hvis vaskeevne er på højde med eksisterende tensider, ved at anvende reststrømme og nedbrydelige, kemiske grupper såsom simple sukre. Sidstnævnte har elimineret brugen af ethoxylater, hvorfra 1,4-dioxane dannes. Det udviklede tensid vil under fremstillingen have et CO₂-forbrug, der er halveret i sammenligning med nuværende anvendte tensider. Fokus for projektet har været at udvikle et tensid med en fremstillingsmetode, der er let at skalere op, og det er lykkedes ved at udfordre den måde, hvorpå tensider almindeligvis sammensættes i vaskemiddelbranchen. Næste skridt er en videre optimering og endelig opskalering af fremstillingen af tensidet.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk