

仲醇表面活性剂绿色工艺助力清洗行业节能减碳

李迪川

(江苏赛科化学有限公司, 江苏连云港, 222005)

DOI:10.61369/CDCST.2025040024

摘要: 随着全球对环境保护和可持续发展的日益重视, 绿色化学和低碳经济已成为化工行业发展的必然趋势。洗涤剂原料的绿色生产工艺的研发及其针对高浓缩洗涤配方的优化应用对家用清洁产品(家清)行业的节能减碳具有重大意义。长期以来, 清洗行业对原材料的关注着力于原料的来源(植物或石油)和生产工艺的碳足迹, 较少以洗涤的全生命周期(LCA)视角对每个环节的碳足迹进行分析。文章旨在系统总结仲醇绿色生产工艺的技术特点及其对家清领域的配方工艺、包装、运输、洗涤和排放等环节实现节能减碳的具体路径和影响, 以期为行业节能减碳问题提供系统的解决思路。

关键词: 仲醇; 表面活性剂; 绿色生产工艺; 洗涤全生命周期; 清洗; 高浓缩; 节能减排

作者简介: 李迪川, 博士, 江苏赛科化学有限公司总经理兼研发总监。长期从事表面活性剂合成工艺及洗涤产品配方研究工作。E-mail: David.Li@secol.com.cn。



李迪川

无论是从国家政策导向还是消费品的宣称需求, 绿色化学和低碳经济已成为洗涤行业发展的必然趋势。长期以来, 洗涤行业更关注洗涤剂产品配方中原料的绿色来源, 尤其是作为主要清洗原料的表面活性剂的上游原料来源(植物基或石油基)。这对于消费者的感知和在洗涤全生命周期(LCA)中碳足迹的占比而言, 确实是不可忽视的一部分, 但却也远远不是全部。洗涤原料表面活性剂对洗涤全生命周期的影响贯穿每个环节, 包括但不限于表面活性剂上游原料的碳足迹、表面活性剂生产工艺新增碳足迹、配方生产、包装材料减量、运输能耗、洗涤过程能耗、排放降解等每个环节产生的碳足迹^[1,2]。

Von Hoof等^[2]统计了2001年英国民用洗涤剂在洗涤生命全周期各环节碳排放占比, 如表1所示。可以看出, 洗涤过程的碳排放占整个洗涤生命周期碳足迹的主要部分, 这个过程包括洗涤水加热和滚筒提供机械力的电能, 这个过程的具体能耗取决于环境温度和洗衣机生产厂家对洗涤工艺参数的设定(如洗涤水温、洗涤时长、滚筒转速、漂洗次数等)等因素, 这些工艺参数也是根据单位待洗衣物达到标准洗涤效果所需标准洗衣液对应的温度、时长和机械力来设定的。因此, 在洗涤过程中洗涤剂能贡献的减碳途径为: 在达到同等洗涤效果的前提下, 降低水溶时间(快溶)、降低洗涤温度(低温洗)、减少洗涤时间(快洗)、减少机械力输入、减少漂洗次数等。以上途径对洗涤原料表面活性剂的要求分别是: 水溶性好(凝胶区间窄)、低温去污力强、织物润湿速度快、乳化力强、低泡等。

表1 2001年英国民用洗涤各环节碳排放占比

洗涤环节	碳足迹占比 /%
原料来源及生产工艺	15
配方生产工艺	3
包装	2
储运过程	1
洗涤过程	75
排放过程	4

在洗涤全周期中碳排放占比第二的环节是原料来源及生产工艺。目前主流的高浓缩洗涤剂主要原料之一是以脂肪醇聚氧乙烯醚为主的非离子表面活性剂, 其中聚氧乙烯醚的部分基本都是石油来源的环氧乙烷加成工艺, 碳足迹并无大的差异; 而脂肪醇的部分主流洗涤剂配方厂家使用三类来源的原料, 一类是由棕榈仁油经高压催化水解然后甲酯化高压加氢工艺所制成的天然醇, 第二类是由石油基乙烯齐聚或煤基费托合成获得的高碳烯烃再由合成气羰基化和高压加氢制成的合成醇, 第三类是石油基常减压装置馏出的液体石蜡常压氧化工艺制成的仲醇。根据SRI的统计数据^[4], 脂肪醇的原料获得的碳排放, 无论是精制棕榈仁油还是石油基高碳烯烃, 都在1.6~2.0吨CO₂e/吨, 水解甲酯化加氢和羰基合成加氢的碳排放放在0.3~0.5吨CO₂e/吨, 基本在一个数量级。其中一个反常识的认识是天然来源的脂肪醇和石油基羰基合成醇来源碳排放放在同一个量级, 这是因为天然来源的棕榈仁油主要的碳排放来自于砍伐热带雨林种植经济作物棕榈树带来的CO₂吸收量的减少。而第三种来源的仲醇, 则是从石油基炼油厂常减压装置馏出的液体石蜡经氧化制成, 跳过了能耗较高的催化裂化(0.64吨CO₂e/吨)和乙烯齐聚工艺(0.61吨CO₂e/吨), 而常压氧化制仲醇工艺因不采用高压加氢, 所以能

耗较少，综合碳排放较少。

由于各国对水生毒性等环保问题的日益重视，支链烷基苯磺酸和烷基酚聚氧乙烯醚类的不易生物降解的原料已经越来越少使用，这样在洗涤的排放分解过程中所使用的主流原料环保型表面活性剂的碳排放贡献差别不大。在包装和储运环节，洗涤剂的浓缩倍数和包装材料用量以及运输工具的能耗是呈负相关的，即浓缩倍数越高，包材用量越少，单位活性物储运能耗越低。由此可知，表面活性剂的减碳选择，需要在帮助配方提高浓缩倍数的同时不影响洗涤剂的外观指标且不降低单位活性物的洗涤性能。

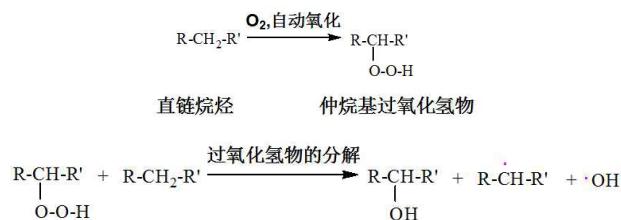
从上述洗涤全周期各环节中表面活性剂原料对减少碳足迹的途径来看，仲醇聚氧乙烯醚作为环保型非离子表面活性剂，以其独特的低碳生产工艺、优异的低温流动性和水溶性、同类化学结构物质中最窄的水凝胶范围、良好的高浓缩配伍性等特点^[5]，有希望为洗涤剂高浓缩化和洗涤全生命周期减碳做出贡献。

1. 仲醇聚氧乙烯醚的生产工艺

仲醇聚氧乙烯醚属于非离子表面活性剂，是由C12~14液体石蜡和空气催化氧化制得C12~14仲醇，再与环氧乙烷通过两步法乙氧基化反应制得。它具有良好的溶解性、低毒性、去污力、润湿性、乳化性、低刺激性、高生物降解性等特性，是替代传统非环保型烷基酚聚氧乙烯醚表面活性剂和功能型乳化剂的首选绿色原料^[5]。

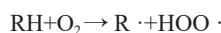
1.1 反应机理

液体石蜡（C12~14）和空气在催化剂硼酸作用下发生氧化反应生成仲醇，主反应方程式为：



此反应为自由基反应，反应历程如下：

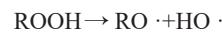
(1) 链的引发：正构烷烃先在液相下自氧化为自由基：



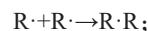
(2) 链的传递：自由基与氧分子结合成过氧基团，过氧基团再与烃分子结合成过氧化氢物：



(3) 链的分解：



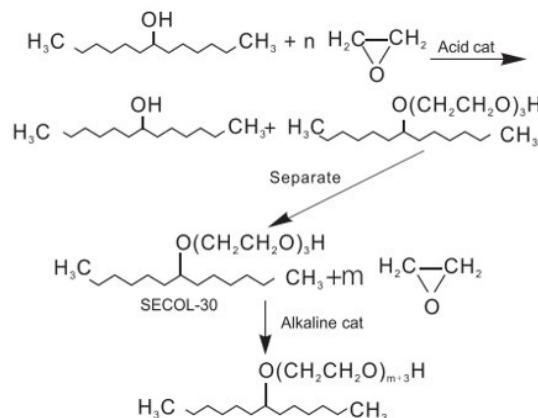
(4) 链的终止：



催化剂硼酸将氧化生成的仲醇酯化成硼酸酯，保护仲醇不被进一步氧化，硼酸酯与高温热水接触发生水解反应生成仲醇和硼酸，反应方程式为：



仲醇和环氧乙烷发生聚合反应生成9EO产品：首先使用酸性催化剂，在仲醇中添加3摩尔的环氧乙烷，生成3EO；然后使用碱性催化剂，与环氧乙烷继续反应生成最终产品，如：12EO。



1.2 工艺流程

仲醇聚氧乙烯醚的工业化生产工艺流程主要包含仲醇和醇醚两个部分^[6-8]。其中仲醇生产部分包括：氧化工段、分离工段、水解工段、仲醇精制工段、回收液蜡除杂工段以及催化剂回收工段。醇醚生产部分包括酸催化制低摩尔醇醚和碱催化制高摩尔醇醚两个工段。从工艺流程图可以看出，仲醇醚的生产工艺流程复杂且长，循环嵌套较多，对工艺的自动化控制要求较高。但另外一个方面，仲醇醚的生产工艺所有工段没有高温高压的设备，除环氧乙烷外几乎没有毒性物质或危险化学品，催化剂循环利用，设备投资小，生产能耗低，余热几乎完全回收，而且避免了传统脂肪醇高压加氢工艺，节省了能耗和高昂的设备投资，属于环境友好的绿色工艺^[7]。

工艺流程简图如下(图1):

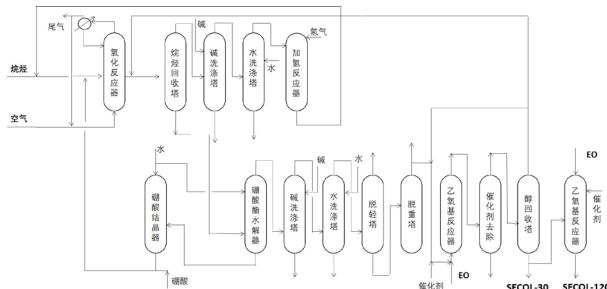


图1 仲醇聚氧乙烯醚生产工艺流程简图

上图生产工艺可以看出,从原料液体石蜡到仲醇醚3EO的中间产品,工艺全流程可实现自动化连续生产,避免了传统脂肪醇醚间歇生产的批次差异带来的品质波动,极大提升了生产效率和产品品质。由于醇醚生产中的第一步乙氧基反应是酸催化,所以获得的低加成数中间体为窄分布,经过水洗和真空精馏等精制工序,仲醇醚3EO不含游离醇,无VOC,不含PEG和金属离子,比传统的伯醇醚3EO产品具有更高的纯净度,这也使得所有以3EO起始的高摩尔聚氧乙烯醚产品也不含游离醇和具有气味极低的气味^[5,9]。

2. 仲醇聚氧乙烯醚在高浓缩洗涤剂配方中的应用

从洗涤全生命周期碳足迹的各环节比例中可以看出,洗涤剂减碳的关键之一在于高浓缩化。高浓缩的减碳路径除减少包装材料碳足迹,降低运输能耗排放等碳足迹外,还有潜在的未在任何统计中的隐性减碳途径,即降低实际每公斤衣物的洗涤剂使用量,培养消费者更精确的投放洗涤剂。目前,高浓缩洗涤剂所遇到的技术方面的挑战主要来自于传统表面活性剂具有较宽的水凝胶区间,这导致表面活性剂水溶液在高配方浓度时会达到较高的黏度,不利于使用也影响外观;同时,宽凝胶区也使得洗涤剂在中低温洗衣水中难以快速溶解,给消费者带来困扰。因此目前主流高浓缩洗涤剂会有大量溶剂(如:甘油、丙二醇等)添加,不但提升配方成本,对洗涤功效也没有实际的提升作用。如何降低高浓缩洗涤配方中的溶剂用量,且不影响配方的外观黏度和水溶性,成为洗涤剂配方师的主要挑战之一。

本部分以高浓缩洗衣凝珠为例,介绍仲醇醚在洗衣凝珠液体配方中的添加对配方黏度的影响(表2)。

表2 洗衣凝珠液体部分典型配方

	洗衣凝珠配方 /%	组分型号
阴离子表活1	15~25	十二烷基苯磺酸
阴离子表活2	5~10	AES
非离子表活	20~25	AEO-9,L80,1309,SECOL90,SECOL-120
溶剂	20~45	甘油,1,2-丙二醇,乙醇
pH调节剂	3~5	单乙醇胺,三乙醇胺
水	5~10	
其他组分	-	香精,酶制剂,着色剂,螯合剂,抗再沉积剂,去污聚合物,黏度控制剂,防腐剂

注: L80指异构C10醇烷氧基化物,1309指异构C13醇乙氧基化物(9EO), SECOL-90指C12-14仲醇乙氧基化物(9EO),SECOL-120指C12-14仲醇乙氧基化物(12EO)。

根据以上配方结构,配置了5组典型洗衣凝珠比较配方(表3)。其中C1为目前市场典型配方(非离子表面活性剂部分全为AEO-9),C2~C5为部分取代传统非离子表面活性剂AEO-9的配方。这样配置的目的是希望能够通过比较不同种类的新型非离子表面活性剂(包括异构十醇烷氧基化物、异构十三醇聚氧乙烯醚、仲醇聚氧乙烯醚等)在典型配方中部分取代传统非离子表面活性剂AEO-9后对配方低温性能及黏度等重要外观指标的影响,从而为进一步探索降低溶剂用量或调整溶剂种类的可行性。

表3 几种含有典型异构醇非离子表面活性剂的洗衣凝珠对比配方

	配方C1/%	配方C2/%	配方C3/%	配方C4/%	配方C5/%
十二烷基苯磺酸	25	25	25	25	25
AEO-9	20	16	16	16	16
L80	-	4	-	-	-
1309	-	-	4	-	-
SECOL-90	-	-	-	4	-
SECOL-120	-	-	-	-	4
乙醇胺	5	5	5	5	5
甘油	36	36	36	36	36
1,2-丙二醇	6	6	6	6	6
水	8	8	8	8	8

洗衣凝珠主洗腔内的液体需要在存储和使用时保持透明和流动状态,这不仅影响消费者对产品品牌品质的感官,也影响投用中破膜后洗涤液体迅速溶水的速度。下图2从低温外观、3~40°C的配方液体黏度、倾点及透明澄清点温度几个维度分别对以上配方进行了考察。可以看出,各种新型非离子表面活性剂的替换,都对配方液体在各温度对应的黏度以及澄清点和倾点都有一定幅度的降低,其中尤其以SECOL-90(仲醇醚9EO)的降低幅度最大。

	配方C1 (AOE-9)	配方C2 (L80)	配方C3 (1309)	配方C4 (SECOL-90)	配方C5 (SECOL-120)
外观(3°C)	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体
外观(-10°C)	浑浊,无流动	透明液体,可流动	浑浊,无流动	透明液体,可流动	透明液体,可流动
黏度(mPas,40°C)	239	222	206	209	229
黏度(mPas,25°C)	620	595	592	589	602
黏度(mPas,3°C)	1994	1763	1707	1705	1914
倾点(°C)	0	< -10	-2	< -10	< -10
澄清点(°C)	6	< -10	0	< -10	< -10

图2 配方的理化指标对比

替换新型表面活性剂能降低配方黏度和倾点的原因，除了各种异构醇醚原料本身倾点低于 AEO-9 外，还与高活性含量少水量时表面活性剂的凝胶范围相关。一般来说，水凝胶范围越窄的原料表面活性剂，在高浓缩配方中配伍性越好，使得配方产生凝胶现象（黏度大幅增加）的可能性就越低。表4列出了 C1~C5 配方中所使用的各种非离子表面活性剂在室温中自身的水凝胶范围作为参考。

表4 几种典型非离子表面活性剂的凝胶范围对比

含水量 /%	AOE-9	L80	1309	SECOL-90	SECOL-120
10	●	●	●	●	●
20	▲	●	▲	●	●
30	▲	▲	▲	●	●
40	▲	▲	▲	●	▲
50	▲	●	▲	▲	▲
60	▲	●	▲	●	●
70	●	●	●	●	●
80	●	●	●	●	●
90	●	●	●	●	●

● 透明液体；● 浑浊液体；▲ 凝胶或膏体；

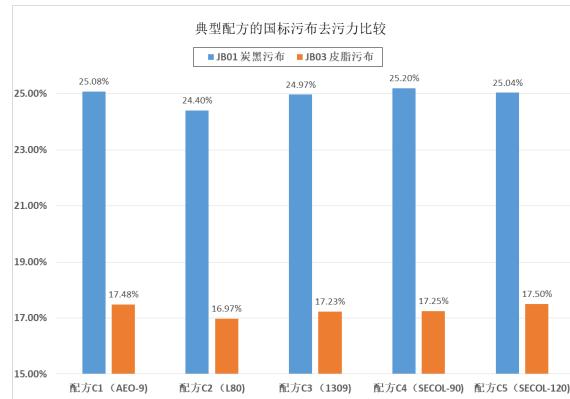
注：测试方法：将表面活性剂和水以一定比例混合后,25°C观察外观。

AOE-9 的水凝胶范围最大，凝胶时黏度也最大，随着各类新型非离子表面活性剂凝胶范围的减少，凝胶时黏度也降低，这个现象对高浓缩低水含量的配方黏度和水溶性影响极大。所以仅仅替换 4% 的非离子表面活性剂组分也会对体系的黏度和低温外观产生巨大的影响。可以发现，仲醇聚氧乙烯醚类表面活性剂以其在同类中最窄的凝胶区间和最好的低温性能，给配方低温性能和黏度降低带来的改变幅度是最大的。

3. 仲醇聚氧乙烯醚在洗涤中的去污性能

洗涤剂的高浓缩化不能以牺牲洗涤性能为代价，这是洗涤剂配方浓缩化发展的基本底线；单位洗涤剂用量达到对常见污渍的去除率也是浓缩化减碳发展方向的基本要求。因此，虽然有一系列疏水端异构化的非离子表面活性

剂能在不同程度帮助浓缩配方降低黏度和增加水溶性，对各种非离子表面活性剂部分或全面取代传统天然直链醇醚 AEO-9 的配方洗涤力评估是很有必要的。下图3为采用标准立式去污机和 GB/T 13174-2021 方法对 C1~C5 配方在 30°C 对国标污布的去污力比较结果。



注：测试方法 (GB/T 13174-2021): 碳黑污布, 皮脂污布, 30°C, 20min, 0.3g/L, 250mg/kg, 120r/min。

图3 配方的国标污布去污力对比

从图3中不难看出，异构十醇烷氧基化物部分取代 AEO-9 后的配方针对炭黑和皮脂污布的去污力有显著的下降，而异构 13 醇和仲醇聚氧乙烯醚部分取代 AEO-9 的配方基本保持了原配方的去污力。从居家洗涤过程中洗涤剂添加量的角度，上述两类新型醇醚类非离子表面活性剂虽然没有明显增加配方去污力从而降低单位衣物洗涤剂使用量，但在消费者洗涤剂投放心理角度看，有可能因为珍惜浓缩洗衣液的心理或者只能定量投放量洗衣凝珠，从而减少传统的随意超量投放的程度。这种可能性也降低了洗涤过程中因洗涤剂用量带来的碳足迹，并间接降低了后续洗涤水排放后城市污水厂处理中的碳排放。

4. 仲醇聚氧乙烯醚的生物降解性

洗涤全生命周期中最后一步的排放环节往往是容易被忽略的。洗涤用水和漂洗水会从家庭下水管通过市政污水官网流向市政污水处理厂，通过物理化学和生物降解等方式处理到达标后排放到河道或净化成自来水回用。生物降解性好的污水通过简单的厌氧好氧生化污泥法用极低的能耗和成本即可去除水中的 COD 和氨氮等指标，降解性不好的污水则需要能耗较高污染较大的物理化学工艺才能将其转化为易降解物质再进入生化工艺。所以，不易生物降解的洗涤剂原料会增加污水厂物理化学工艺的负担，从而增加系统碳排放。

下图4为几种典型的非离子表面活性剂降解性对比：

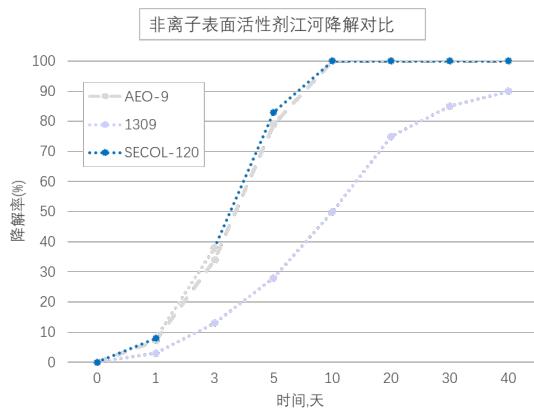


图4 典型非离子表面活性剂江河降解性能对比

江河降解性是在自然水体中污泥对目标表面活性剂初级降解速率的指标，也是反应相应物质生物降解性的重要参考指标。可以看出，仲醇聚氧乙烯醚生物降解性与天然醇 AEO-9 相当，好于异构 13 醇聚氧乙烯醚。从结构推断，因为天然醇醚和仲醇醚疏水端均为直链，其降解性能一致，而合成异构类醇醚的疏水端具有一个或多个甲基或乙基，碳链中存在一个或多个叔碳位点，从而大幅降低细菌降解速度。

5. 小结

本文尝试从洗涤全生命周期的角度分析仲醇聚氧乙烯醚作为一款新型绿色洗涤剂原料，在原料来源、生产工艺、配方配伍、洗涤过程、生物降解等环节对碳足迹的影响。可以看出，仲醇聚氧乙烯醚以其水溶解性、低毒性、去污力、润湿性、乳化性、低刺激性、高生物降解性等特

性，在诸多环节对洗涤周期的碳足迹降低有积极的影响。随着大众生活水平的提高和绿色减碳理念的日益普及，相信采用以仲醇聚氧乙烯醚为代表的新型表面活性剂在高浓缩、低温洗、快洗等领域会得到越来越多的应用，大众和行业对洗涤剂原料的绿色程度的评价也会从之前的单一指标（如绿色来源、生物基等）演变为全生命周期多因素的综合评价。

参考文献

- [1]Saouter E , Hoof G V .A database for the life-cycle assessment of procter & gamble laundry detergents[J].International Journal of Life Cycle Assessment, 2002, 7(2):103-114.
- [2]Hoof G V , Schowanek D , Feijtel T C J .Comparative Life-Cycle Assessment of Laundry Detergent Formulations in the UK[J].Tenside Surfactants Detergents, 2003, 40(5):266-275.
- [3]Saouter E , Hoof G V .A database for the life-cycle assessment of procter & gamble laundry detergents[J].International Journal of Life Cycle Assessment, 2002, 7(2):103-114.
- [4]Alliance N A R , School M C O S .Green House Gases[J]. 2016.
- [5]鲁库塔尼, 南海明. 仲醇衍生的表面活性剂 [J]. 日用化学品科学, 2005, 28(12):15-19.
- [6]苑仁旭, 左洪亮. 仲醇乙氧基化合物的研究进展 [J]. 广东化工, 2020, 47(9):103-104.
- [7]Kurata N, Koshida K. Oxidize N-Paraffins for sec-Alcohols [J]. Hydrocarbon processing, 1978, 57(1):145-151.
- [8]韩非, 蒋福宏, 唐忠. 正构烷烃氧化制备仲醇的研究 [J]. 精细石油化工进展, 2003, (4): 40-43.
- [9]李映雪, 孙永强. C12-14仲醇乙氧基化物的合成与性能研究 [J]. 日用化学工业 (中英文), 2022, 52(11):1155-1161.

Reduction of Carbon Footprint in Cleaning Industry by Green Manufacturing Process of Secondary Alcohol Derived Surfactants

Li Di-chuan

(Jiangsu Secol Chemical Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222005)

Abstract : With increasing global concerns on environmental protection and sustainable development, green chemistry and low-carbon economy have become inevitable trends in the development of the chemical industry. The research and development of green production processes for detergent raw materials, as well as the optimized application of high concentration washing formulas, are of great significance for energy conservation and carbon reduction in the household cleaning product industry. For a long time, the cleaning industry has focused on the source of raw materials (plants or oil) and the carbon footprint of production processes, with less emphasis of the carbon footprint of each link from the perspective of the entire life cycle (LCA) of washing. This article aims to systematically summarize the technical characteristics of the green production process of secondary alcohols and their impacts on achieving energy conservation and carbon reduction in the formulation process, packaging, transportation, washing, and emissions in the field of household cleaning. The goal is to provide a systematic solution for energy conservation and carbon reduction issues in the industry.

Keywords : secondary alcohols; surfactants; green production process; complete laundry lifecycle; cleaning; highly concentrated; energy saving and emission reduction