

碳酸二甲酯为添加剂的汽油生命周期评价研究

杨秋颖 张芸[#] 孙德林 侯昊晨 刘昱彤

(工业生态与环境工程教育部重点实验室,大连理工大学环境学院,辽宁 大连 116024)

摘要 碳酸二甲酯(DMC)是近年来广受关注的环保型绿色化学品,由于其含氧量高、环保、无毒,一直被认为是极具潜力的替代甲基叔丁醚的汽油添加剂。使用生命周期评价方法对 DMC 为添加剂的汽油的环境影响进行分析,将其整个生命周期分为 5 个子过程,并考虑包括人类健康毒性(HTP)等 12 种环境影响。结果表明:DMC 为添加剂的汽油的总环境影响为 2.74×10^{-11} ,其中 HTP 的环境影响贡献最大;汽油生产调和及储存子过程的环境影响贡献最大,运输和汽车使用子过程的环境影响贡献相对很低。

关键词 碳酸二甲酯 汽油添加剂 生命周期评价 环境影响

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2021.02.017

Life cycle assessment of gasoline with dimethyl carbonate as additive YANG Qiuying, ZHANG Yun, SUN Delin, HOU Haochen, LIU Yutong. (Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024)

Abstract: Dimethyl carbonate (DMC) is an environmentally friendly green chemical that has attracted much attention in recent years. Because of its high oxygen content, environmental protection, and non-toxicity, it has been considered as a promising alternative to methyl tert-butyl ether as gasoline additive. The life cycle assessment method was used to analyze the environmental impact of gasoline with DMC as additive, divided its whole life cycle into five sub-processes and considered twelve environmental impacts including human health toxicity (HTP). The results showed that the total environmental impact of gasoline with DMC as additive was 2.74×10^{-11} . HTP was the largest type of environmental impact contribution for this gasoline. The gasoline production blending and storage sub-process contributed the most, while the environmental impact contribution of transportation and vehicle operation sub-processes was low.

Keywords: dimethyl carbonate; gasoline additive; life cycle assessment; environmental impact

石油是目前全球的第一大能源,占全球能源消耗的 33%。交通运输是石油的主要消耗者,占比约 55%,运输所需能源约 95%是由石油炼制得到的液体燃料提供的,其中汽油是最广泛使用的运输燃料^[1]。能源需求的快速增长,以及对生态环境的日益关注,引发了对于运输燃料的尾气排放、环境影响、燃烧效率、能源消耗的探索。为降低能源消耗和污染物排放、解决能源资源短缺和环境污染等问题,目前国内外采用多种手段和技术研究发动机,同时也对低污染、低能耗的新型燃料(如醇类燃料、含氧燃料和汽油添加剂等)进行非常活跃的研究。

汽油添加剂是指添加到汽油中用于增强汽油辛烷值、提高汽油燃烧效率和抗爆性的含氧化合物。最早的汽油添加剂是四乙基铅,由于其剧烈的神经毒性,1972 年起,各国开始提出使用甲基叔丁醚(MTBE)替代四乙基铅,之后的 30 多年 MTBE 一

直被认为是最广泛使用的汽油添加剂。但 20 世纪 90 年代初,由于 MTBE 的致癌性及对环境的影响,使其成为争议的对象。2005 年,美国通过了可再生燃料标准,使用乙醇替代 MTBE 作为汽油中的含氧添加剂。2017 年,中国也提出推广车用乙醇汽油。实际上,一直有学者在探索可替代 MTBE 作为添加剂的化学物质,包括乙醇、甲醇、3-羟基丁酸甲醇、甲基叔戊基醚和碳酸二甲酯(DMC)等。乙醇一直是研究的热点,由于其理论上的碳中性和可再生性被中国等多个国家采用,1992 年通过欧洲无毒化学品认证的绿色化学品 DMC 作为汽油添加剂的研究却很少。

DMC 是近年来广受关注的环保型绿色化学品,是一种重要的有机合成原料及中间体。DMC 的传统应用领域主要是医药、有机化工原料、农药和涂料等领域,用途十分广阔。由于 DMC 具有无毒、环保

第一作者:杨秋颖,女,1993 年生,硕士研究生,主要从事生命周期评价研究。[#] 通讯作者。

等特性,作为汽油添加剂后对汽油的饱和蒸气压、水溶性影响不大,并可提高汽油的含氧量^[2],降低尾气中部分污染物的排放量^[3],因此它也一直被学者认为是极具潜力的替代 MTBE 的新型汽油添加剂^[4-5]。但目前 DMC 的总产能很低,生产装置主要集中在美国、欧洲、日本等,成本较高,所以一直未能作为汽油添加剂而推广使用^[6]。

目前,对于 DMC 的研究多关注于它自身的生产工艺、过程^[7-12],仅有少量关于 DMC 作为汽油添加剂研究,但局限于探究燃料性能和尾气排放^[13],对于 DMC 为添加剂的汽油的环境影响的研究十分有限。因此,有必要从生产、运输和使用等全部过程评估其对环境的影响。

生命周期方法强调贯穿于从获取原材料、生产、使用、生命末期的处理、循环和最终处置,即从摇篮到坟墓的产品的生命周期的环境因素和潜在的环境影响^[14-15]。并且,它可有效避免环境影响在不同过程中转移^[16]。通过检查目标系统,量化向空气、水和土壤的物质/能量输入与输出,评估该系统对环境产生的潜在影响。本研究采用生命周期评价(LCA)对 DMC 为添加剂的汽油的环境影响进行评估。使用 eBalance 软件进行分析,该软件采用国际生命周期基准数据库公开版,内置中国生命周期基础数据库(CLCD)、瑞士 Ecoinvent 数据库等,包含十几种 LCA 特征化指标及中国节能减排政策目标的指标,分析结果更符合中国国情。

1 LCA

1.1 目标和范围定义

由于 DMC 并没有商业化使用,基于文献^[3]数据,本研究以添加 10% (体积分数) DMC 的汽油(D10)作为研究对象,重点关注添加剂 DMC 的上游生产等过程的环境影响,将研究的系统范围定义为包括 5 个子过程(化工原料生产、DMC 生产、运输、汽油生产调和及储存、汽车使用)的整个生命周期过程,功能单位设定为小型乘用车行驶 1 km。

1.2 清单分析

本研究假设:(1)D10 在企业生产后,忽略运输至加油站的距离;(2)调和过程忽略电力消耗;(3)不考虑车辆制造及后续报废处置过程;(4)建模遵循取舍规则,通常规定低于产品质量的 1% 或环境影响低于 1% 可忽略,但总忽略量不超过 5%^[17]。

1.2.1 化工原料生产

环氧丙烷、甲醇、甲醇钠、碳酸丙烯酯和食品级

液体 CO₂ 是生产 DMC 的主要化工原料。其中,环氧丙烷、甲醇和甲醇钠的生产数据引用 CLCD 和 Ecoinvent 数据库;本研究中食品级液体 CO₂ 生产工艺选用国内较成熟的精脱硫、贵金属催化氧化及冷凝液化提纯相组合的工艺,生产工艺数据引自文献^[7]和文献^[10];碳酸丙烯酯生产数据引自相关的环境影响评价报告。

1.2.2 DMC 生产

本研究中 DMC 生产选用酯交换法,该法投资低、收率高、运行成本低,并可避免 CO、氮氧化物等易燃易爆气体。国内的酯交换法广泛都是 DMC 联产 1,2-丙二醇,本研究根据质量分配计算 DMC 环境影响。DMC 生产数据引自文献^[7]和文献^[10]。

1.2.3 运输

该部分包含化工原料运输至 DMC 生产企业和 DMC 运输至炼油厂两部分运输,假定运输距离均为 100 km。选用 CLCD 中 10 t 重型柴油车作为运输车辆。

1.2.4 汽油生产调和及储存

假设 DMC 与汽油的调和在炼油厂进行。该过程包含的汽油生产部分的环境影响引自 CLCD 中国国内炼油厂平均数据。

1.2.5 汽车使用

本研究中汽车使用数据引自美国阿贡实验室研发的 GREET 模型中计算的燃料排放数据和文献^[3]。

1.3 影响评价

影响评价是 LCA 的核心内容,LCA 包括影响指标结果的特征化和标准化。生命周期清单结果乘以 eBalance 软件内置的特征化因子得到特征化结果,再将特征化结果除以中国 2010 年物质总量,得到标准化结果,最后对标准化结果进行分析。本研究主要考虑 12 种环境影响类型,即全球变暖潜值(GWP)、酸化潜值(AP)、富营养化潜值(EP)、非生物资源消耗潜值(ADP)、淡水消耗量、氮氧化物、固体废弃物、一次能源消耗(PED)、COD、氨氮、人体毒性潜力(HTP)和可吸入无机物(RI)。

2 结果分析

2.1 LCA 标准化结果

经 LCA 分析,D10 的总环境影响为 2.74×10^{-11} ,其不同环境影响类型的 LCA 标准化结果见图 1。其中,HTP 的环境影响贡献最大,远高于其他环境影响类型。

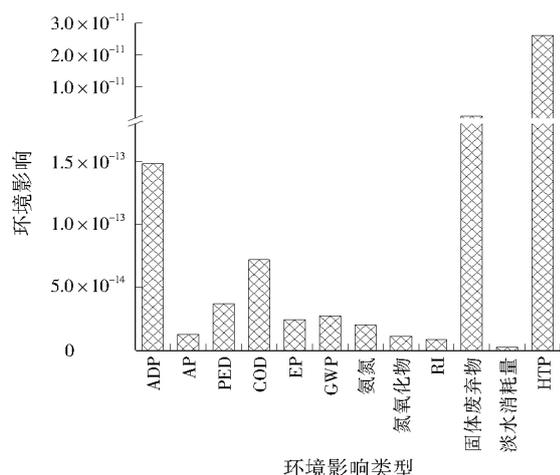


图 1 D10 的 LCA 标准化结果

Fig.1 LCA standardization results of D10

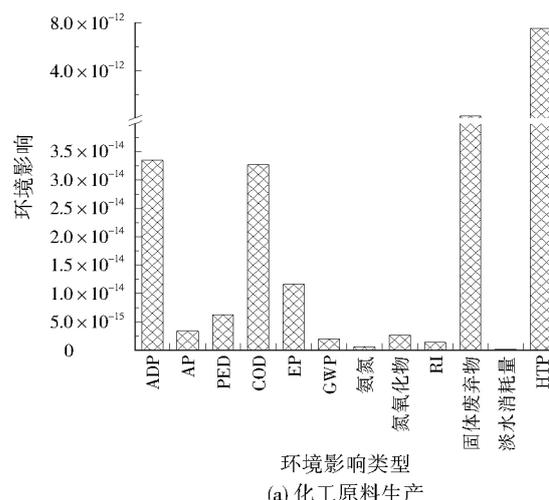
2.2 子过程环境影响分析

化工原料生产、DMC 生产、运输、汽油生产调和及储存、汽车使用子过程的环境影响分别为 7.88×10^{-12} 、 3.55×10^{-13} 、 4.62×10^{-15} 、 1.92×10^{-11} 、 2.57×10^{-14} 。汽油生产调和及储存子过程的环境影响贡献最大,这是因为该子过程包含汽油生产的环境影响;化工原料和 DMC 生产子过程的环境影响贡献其次;运输和汽车使用子过程的环境影响贡献相对很低。本研究重点关注添加剂的环境影响,因此对化工原料和 DMC 生产子过程进行具体环境影响分析,结果见图 2。化工原料生产子过程中,HTP 的环境影响贡献最大,是最主要的环境影响类型,其次为固体废物;DMC 生产子过程中,固体废弃物的环境影响贡献最大,其次为 HTP。

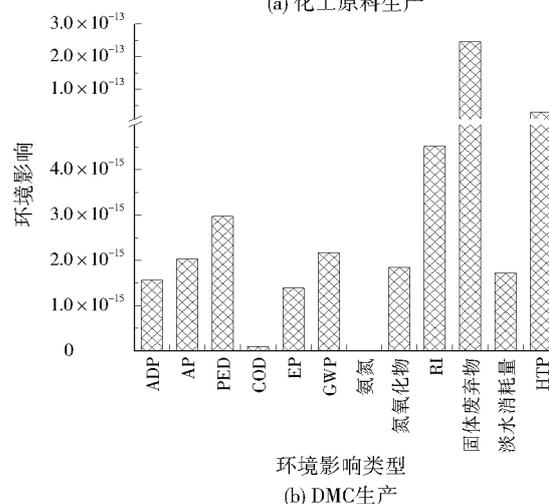
化工原料和 DMC 生产子过程中 HTP 的环境影响贡献均较高。经分析,化工原料生产中 90.93% 的 HTP 环境影响来源于原料环氧丙烷的贡献,即原料环氧丙烷的上游生产过程中对人体健康毒性影响很大,另外有 8.37% 的贡献来自催化剂甲醇钠的上游生产,其余化工原料包括碳酸丙烯酯、甲醇和液体 CO₂ 的上游生产对 HTP 的贡献均低于 1%,贡献很小。DMC 生产子过程中,蒸气生产的 HTP 贡献最大(65.48%),其次分别为生产过程排放(22.18%)及压缩空气生产(12.24%),其余的 DMC 生产投入包括氮气、电力及脱盐水生产的 HTP 贡献均低于 1%,贡献也非常小。

2.3 讨论

前期研究表明,添加 10% (体积分数) MTBE 的汽油(M10)或乙醇的汽油(E10)的总环境影响分别为 2.27×10^{-11} 、 1.92×10^{-11} ^[18],均低于 D10。3 者环境影响贡献最大的类型均为 HTP,但 D10 的 HTP



(a) 化工原料生产



(b) DMC 生产

图 2 化工原料和 DMC 生产子过程环境影响分析

Fig.2 Environmental impact analysis of chemical raw materials and DMC production sub-process

环境影响贡献高于 E10、M10。

由于 DMC 在汽车使用过程会降低碳氢化物、氮氧化物等物质的排放,并且 DMC 作为绿色化学品,具有无毒环保等特性,从而被视为极具潜力的汽油添加剂。但本研究的 LCA 结果表明,它的使用过程虽然环境影响低,但其主要的环境影响来源于上游生产过程。DMC 本身确实是无毒绿色化学品,但追溯其生命周期全过程发现,生产 DMC 的化工原料在上游的生产过程中会对环境造成很大影响,其中 HTP 造成的环境影响最大,主要是由环氧丙烷的上游生产造成的,因此想要降低该过程的 HTP 环境影响,可考虑改进环氧丙烷的生产工艺,对其进行全过程控制管理,以降低污染物排放,或通过改进 DMC 生产工艺,使用环境影响贡献小的原料替换环氧丙烷,从而达到降低环境影响的目的。

3 结语

(1) 经 LCA 分析, D10 的总环境影响为 $2.74 \times$

(下转第 254 页)

参考文献:

[1] ROY P, ORIKASA T, THAMMAWONG M, et al. Life cycle of meats: an opportunity to abate the greenhouse gas emission from meat industry in Japan [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 93(1): 218-224.

[2] NOTARNICOLA B, TASSIELLI G, RENZULLI P A. Modeling the agri-food industry with life cycle assessment [M]// CURRAN M A. *Life cycle assessment handbook*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

[3] PASSY P, GYPENS N, BILLEN G, et al. A model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984 [J]. *Journal of Marine Systems*, 2013, 128(4): 106-122.

[4] LUDWIG W, BOUWMAN A F, DUMONT E, et al. Water and nutrient fluxes from major Mediterranean and Black Sea rivers; past and future trends and their implications for the basin-scale budgets [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(4): 1-14.

[5] DIAS A C, LEMOS D, GABARRELL X, et al. Environmentally extended input-output analysis on a city scale - application to Aveiro (Portugal) [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 75(14): 118-129.

[6] BOUWMAN A F. *Soils and the greenhouse effect* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 1990.

[7] PATHAK H, JAIN N, BHATIA A, et al. Carbon footprints of Indian food items [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2010, 139(1): 66-73.

[8] LE N J, BILLEN G, GARNIER J. How the structure of agro-food systems shapes nitrogen, phosphorus, and carbon fluxes: the generalized representation of agro-food system applied at the regional scale in France [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 42-55.

[9] 高晶, 唐增, 李重阳. 中国城乡居民食物消费碳排放的对比分析 [J]. *草业科学*, 2018, 35(8): 2022-2030.

[10] 卜海月, 华爽, 朱冬雷. 城乡差异、区域差异与食物碳消费的关系——基于重庆数据和引力模型的实证分析 [J]. *重庆电子工程职业学院学报*, 2016, 25(3): 12-18.

[11] 罗婷文, 欧阳志云, 王效科, 等. 北京城市化进程中家庭食物碳消费动态 [J]. *生态学报*, 2005, 25(12): 2022-2030.

[12] 谢晟宇, 汪雪野, 沈海蓉, 等. 昆明市食物生产消费碳素动态变化 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 2022-2030.

[13] 吴开亚, 王文秀, 朱勤. 上海市居民食物碳消费变化趋势的动态分析 [J]. *中国人口·资源与环境*, 2009, 19(5): 2022-2030.

[14] 闫祯, 崔胜辉, 李桂林, 等. 厦门城市化进程中的居民食物碳消费及其环境负荷 [J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 2022-2030.

[15] 南京市统计局. 南京市 2018 年国民经济和社会发展统计公报 [R]. 南京: 南京市统计局, 2019.

[16] 闫祯, 崔胜辉, 王慧娜, 等. 厦门快速城市化中居民食物 C、N、P 消费动态 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(增刊 1): 479-486.

[17] 王文秀, 吴开亚, 刘晓薇. 城乡居民食物碳消费变化与差异分析——以安徽省为例 [J]. *长江流域资源与环境*, 2010, 19(10): 1177-1184.

[18] WEBER C L, MATTHEWS H S. Food-miles and the relative climate impacts of food choices in the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3508-3513.

[19] 张莲莲, 孙滨峰. 新兴城市城乡居民食品碳消费动态研究——以山东东营市为例 [J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(26): 13089-13092.

[20] IPCC. 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories [R]. Geneva: IPCC, 2006.

[21] BAKER L A, HARTZHEIM P M, HOBBIE S E, et al. Effect of consumption choices on fluxes of carbon, nitrogen and phosphorus through households [J]. *Urban Ecosystems*, 2007,

10(2): 97-117.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2020-05-21)

(上接第 231 页)

10^{-11} , 其中 HTP 的环境影响贡献最大, 远高于其他环境影响类型; 汽油生产调和及储存子过程的环境影响贡献最大, 运输和汽车使用子过程的环境影响贡献相对很低。

(2) D10 的总环境影响大于 M10 和 E10, 导致 D10 环境影响大的原因是 HTP 的贡献。如果想进一步发展 DMC 为汽油添加剂, 应考虑降低其上游生产过程的环境影响, 如全过程控制管理、使用环境影响贡献小的原料等。

参考文献:

[1] SARATHY S M, FAROOQ A, KALGHATGI G T. Recent progress in gasoline surrogate fuels [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 65: 67-108.

[2] 徐冠鹏. 增氧剂对电喷汽油机性能及排放的影响 [D]. 天津: 天津大学, 2004.

[3] 杨鹤, 王鹏飞, 王俊, 等. 碳酸二甲酯对烷基化汽油燃烧性能的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(3): 479-485.

[4] 杨永红. 碳酸二甲酯的催化偶联合成及作汽油添加剂探索 [J]. *当代化工*, 2014, 43(12): 2539-2541.

[5] 贺晓磊, 张文慧. 车用汽油含氧高辛烷添加剂现状及研究进展 [J]. *化工管理*, 2019(30): 41.

[6] 高莉丽. 年产 5 万吨碳酸二甲酯项目初步设计与技术经济分析 [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.

[7] 汪志国. 年产 5 万吨碳酸二甲酯装置的能量优化研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.

[8] 陈嵩嵩, 董丽, 张军平, 等. 酯交换法制备碳酸二甲酯过程模拟与系统分析 [J]. *过程工程学报*, 2018, 18(6): 1307-1314.

[9] 吕兴修. 酯交换法合成碳酸二甲酯操作工艺条件的优化研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2008.

[10] 耿凯. 酯交换法合成碳酸二甲酯制备工艺的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.

[11] GARCIA HERRERO I, CUELLA FRANCA R M, ENRIQUEZ GUTIERREZ V M, et al. Environmental assessment of dimethyl carbonate production: comparison of a novel electro-synthesis route utilizing CO₂ with a commercial oxidative carbonylation process [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(4): 2088-2097.

[12] 庄瑞芳. 新型碳酸二甲酯绿色溶剂的开发 [J]. *清洗世界*, 2020, 36(1): 25-26.

[13] 陆婉珍, 龙义成, 黎洁, 等. 碳酸二甲酯作为汽油添加剂的评价 [J]. *石油学报(石油加工)*, 1997, 13(3): 44-49.

[14] ISO 14040:2006, Environmental management—Life cycle assessment—Principles and framework [S].

[15] ISO 14044:2006, Environmental management—Life cycle assessment—Requirements and guidelines [S].

[16] HE L, CHEN Y. Thou shalt drive electric and hybrid vehicles: scenario analysis on energy saving and emission mitigation for road transportation sector in China [J]. *Transport Policy*, 2013, 25: 30-40.

[17] JIAO J, LI J, BAI Y. Uncertainty analysis in the life cycle assessment of cassava ethanol in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 206: 438-451.

[18] YANG Q, SHAO S, ZHANG Y, et al. Comparative study on life cycle assessment of gasoline with methyl tertiary-butyl ether and ethanol as additives [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138130.

编辑: 黄菁 (收稿日期: 2020-03-18)