

## 甲基叔丁基醚光催化降解的反应历程\*

苏文悦 张勇 王绪绪 付贤智

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

**摘要** 以自制的  $\text{TiO}_2$  为催化剂, 在间歇式光催化反应装置中考察了水中甲基叔丁基醚的光催化降解反应. 结果表明, 水中 MTBE 在  $\text{TiO}_2$  催化剂、氧气和紫外光照射的条件下能被光催化转化成无毒产物并最终被矿化. MTBE 光催化降解过程中产生的主要中间产物有甲酸叔丁酯、叔丁醇和丙酮, 尽管降解速率不同, 它们也都能被光催化降解. 通过对反应物、中间物及产物的追踪分析, 认为 MTBE 的光催化降解首先是通过羟基化过程来进行, 进而提出 MTBE 光催化降解的可能反应历程.

**关键词:** 甲基叔丁基醚(MTBE), 光催化降解, 反应历程

中图分类号: O643

石油产品甲基叔丁基醚(MTBE)的污染在发达国家已经引起了普遍的关注, 它是一种在 70 年代起开始使用的汽油添加剂, 能显著提高汽油的辛烷值. 1990 年美国的《清洁空气法修正案》的颁布实施促进了 MTBE 在世界范围内的广泛生产与应用, 同时, 其对环境的影响也逐渐引起人们的关注<sup>[1]</sup>. MTBE 化学性质稳定, 难分解, 极易溶于水(在水中的溶解度达  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 在生产运输及使用过程中随着汽油的泄漏而污染地表水及地下水, 并且会和苯、甲苯、乙苯等产生共溶作用, 从而加剧水体的化学污染; MTBE 的生物危害也已被证实, 美国 EPA 已将它列入致癌物质名单<sup>[2]</sup>. 我国使用 MTBE 汽油添加剂相对较晚, 目前, 国内关于 MTBE 生产技术的报道为数不少, 对于 MTBE 毒性的报道也有出现, 但是尚未见污染治理方面的报道. 可以预测, 随着我国经济的迅速发展, 汽车保有量不断增加, MTBE 造成的水体污染将日益严重, 所以有必要开展 MTBE 的污染治理方法及机理的研究.

有研究表明<sup>[3-4]</sup> MTBE 的生物降解困难且周期长, 此外, 由于 MTBE 的水溶性高以及亨利系数低的特点使得活性炭吸附和空气吹脱等传统治理工艺显得昂贵而不适用<sup>[5]</sup>. 以二氧化钛为催化剂的高级氧化技术在氧化水中有机污染物方面已有很多的研究, 特别是在降解水中微量难降解有机物方面更具优势<sup>[6-7]</sup>. 把光催化氧化技术用于水中 MTBE

降解报道不多, Almquist 等<sup>[8]</sup>应用  $\text{TiO}_2$  降膜反应器考察了地下水中低浓度 MTBE 的光催化降解, Sahle-Demessie 等<sup>[9]</sup>比较了 MTBE 在气相和液相中的光催化氧化, 表明 MTBE 能被有效地降解, 但对过程的机理仍缺乏认识. 本文以自制的二氧化钛为催化剂, 考察了水中 MTBE 的光催化降解过程, 发现 MTBE 经过中间产物甲酸叔丁酯、叔丁醇和丙酮可最终被完全矿化.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

MTBE (ACROS, 99%), 甲酸叔丁酯 (TBF, Aldrich, 99%), 使用前未经进一步纯化; 叔丁醇(中国医药集团上海化学试剂公司, CP), 丙酮(天津市博迪化工有限公司, AR), 使用前经蒸馏提纯; 实验用水为去离子水. 光催化剂为自制的  $\text{TiO}_2$ , 晶相组成质量分数约为 80% anatase: 20% rutile, 并经 400 目过筛.

### 1.2 光催化反应

MTBE 的光催化反应实验在自制的浸入式反应装置上进行. 反应器由一个圆柱型玻璃反应器 (90 mm × 180 mm) 及浸入其中央的一根石英玻璃套管和一支 11 W 荧光紫外灯管(主波长 254 nm, 上海亚明灯具厂)组成(如图 1 所示). 进行光催化时, 先向反应器中加入 900 mL 蒸馏水并通氧气 30

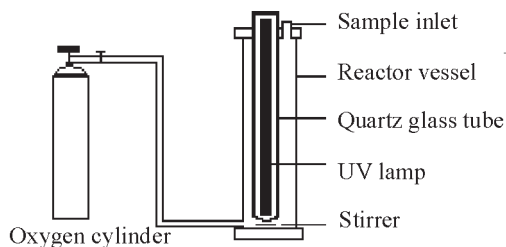


图 1 光催化反应装置

Fig. 1 Schematic of the immersion-type batch photoreactor

min, 使水中的氧气达到饱和, 加入 0.5 g  $\text{TiO}_2$  催化剂及反应物后密封, 由电磁子搅拌保持催化剂呈悬浮态, 开启紫外灯, 每隔一定时间取样 5.0 mL, 经针筒式滤膜过滤器(滤孔直径 0.45  $\mu\text{m}$ )滤去催化剂, 注入吹扫-捕集浓缩器中进行吹扫富集并由 GC-MS 测定分析; 此外, 还利用离子色谱检测可溶性有机离子. 吹扫-捕集装置为 HP7695 Purge & Trap Concentrator, 5 mL 样品室温吹扫 11 min(流速 40  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 180  $^\circ\text{C}$  解析 4 min, 225  $^\circ\text{C}$  反吹 10 min; GC-MS 为 HPGC 6890/MS 5972 型色-质联用仪, HP-5MS 毛细管柱, 色谱的进样口温度为 200  $^\circ\text{C}$ , 分流方式进样(分流比 20:1), 高纯氮气作载气(1.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 柱温以 10  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率从 45  $^\circ\text{C}$  升至 80  $^\circ\text{C}$  后保持 3 min. 质谱采用 EI 离子源(电子能量 70 eV), 电子倍增器电压 1 474 V, 传输线温度为 250  $^\circ\text{C}$ .  $m/z$  的扫描范围从 35 到 150. 物质的识别经谱库分析与标准物质质谱对照而得; 离子色谱为 Metrohm 761 compact 型离子色谱,

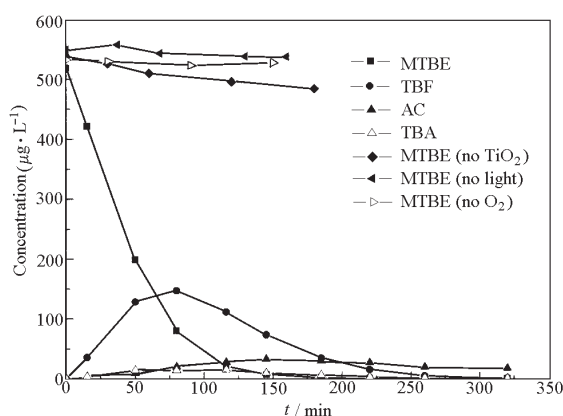


图 2 MTBE 及其降解中间产物的浓度随反应时间的变化

Fig. 2 Time profiles for the photodegradation of MTBE and its byproducts in  $\text{TiO}_2$  slurries

MTBE:  $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ ; TBF:  $\text{HCOOC}(\text{CH}_3)_3$ ;

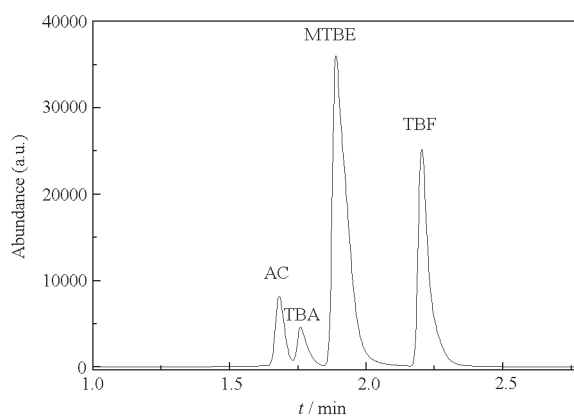
AC:  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ; TBA:  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

MetrosepAnion Dual 2 阴离子交换柱, 2.0  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$ /1.3  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  淋洗液以 0.8  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速进行洗脱.

## 2 结果与讨论

浓度约为 500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 MTBE 溶液的光催化降解如图 2 所示, 反应开始阶段 MTBE 迅速降低, 在 80 min 内约降低了 85%, 80 min 后降解速率有所降低, 这也许是由于反应中间产物不断生成并与 MTBE 相互竞争而引起的. 反应 180 min 之后, 在反应溶液中已经检测不到 MTBE. 此外, 我们做了如下对照实验: 不加催化剂的直接光解实验、不开灯的暗反应实验以及反应溶液饱和氮气(无氧条件)的实验, 从图 2 可以看出, 在无氧条件下, MTBE 的浓度基本不发生变化, 表明 MTBE 在无氧条件下不发生降解; 在暗反应情况下, MTBE 的浓度也基本保持不变, 说明 MTBE 在没有 UV 光的情况下也不发生降解, 无氧和暗反应的实验结果也说明, 整个体系的密封性较好, 没有有机物通过挥发等途径损失; 光解实验表明 MTBE 光解 180 min 后约有 10% 的损失, 这相对于光催化反应的完全降解可忽略不计. 可见 MTBE 的光催化降解只有在  $\text{TiO}_2$  催化剂、氧气和光照存在的条件下才能顺利进行.

在 MTBE 光催化降解过程中, GC-MS 共检测到四种可吹扫的有机物, MTBE(500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )降解约 45 min 时的总离子流图如图 3 所示, 其中除了 MTBE 外, 还检测到甲酸叔丁酯(TBF)、叔丁醇(TBA)和丙酮(AC)等反应中间产物. 由图 2 可知,

图 3 MTBE(500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )降解约 45 min 时的总离子流图Fig. 3 GC-MS-scan total ion chromatogram of MTBE (500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) photocatalytically degraded for 45 min

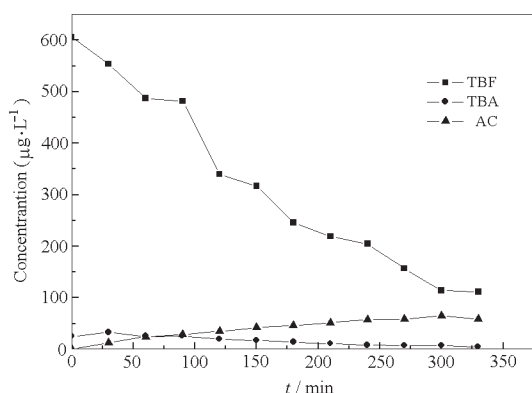


图4 甲酸叔丁酯(TBF)的光催化转化

Fig. 4 Photocatalytic transformation of *t*-butyl formate in oxygenated TiO<sub>2</sub> slurries

TBF是最主要的中间产物,它随着MTBE的光催化降解迅速出现并随着MTBE的迅速减少而增多,当反应进行到约80 min时达到最大(约150 µg·L<sup>-1</sup>),此后随着反应的进行TBF含量逐渐降低,当反应进行到300 min时已检测不到TBF.此外,在反应中随着TBF的逐渐增多,在反应液中还同时检测到少量的TBA和AC,TBA在吹扫出的有机中间体中检出含量最少并消失得最快,反应大约进行到180 min后,已检测不到TBA;AC的量随着反应的进行而缓慢增多,反应180 min时达到最多(32 µg·L<sup>-1</sup>),其后缓慢降解,反应320 min时检出的量为17 µg·L<sup>-1</sup>,降解不到一半,在可吹扫有机中间体中降解最慢.离子色谱检测表明,反应过程中还产生大量甲酸及少量乙酸等可溶性有机中间体.反应8 h结束,已检测不到可吹扫有机物,反应液的pH值没有明显变化,这可能与反应物浓度太低有关;用高纯氮吹扫反应体系,并由0.05 mol·L<sup>-1</sup> Ba(OH)<sub>2</sub>溶液吸收,以酚酞为指示剂,经0.05 mol·L<sup>-1</sup>草酸滴定,表明有80%的有机碳转化为CO<sub>2</sub>,说明MTBE能经光催化转化成无毒产物并最终被矿化.

为了进一步说明MTBE的光催化降解过程,我们在相同的条件下分别进行了TBF、TBA和AC的光催化降解研究.TBF的光催化降解如图4所示,GC-MS检测到的有机中间体有TBA和AC,其中TBA随着TBF的减少而出现并逐渐消失,AC随着TBF的减少而缓慢出现并逐渐增多,离子色谱(IC)检测表明有甲酸、乙酸生成.TBA的光催化降解过程如图5所示,可以看出TBA极易降解,反应开始30 min内其含量迅速降低,30 min时已有76% TBA

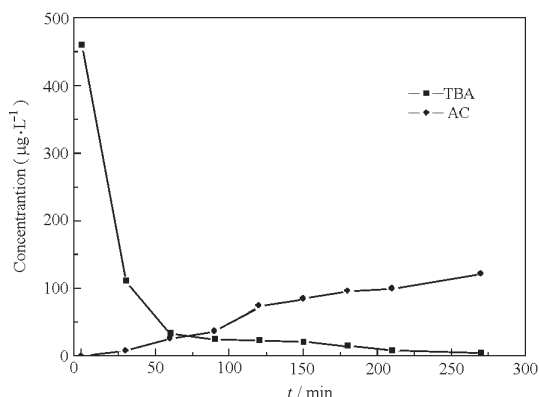


图5 叔丁醇(TBA)的光催化转化

Fig. 5 Photocatalytic transformation of *t*-butyl alcohol in oxygenated TiO<sub>2</sub> slurries

分解,可检出的有机中间体为AC,IC检测结果也表明有甲酸和乙酸生成.丙酮的光催化降解较缓慢(如图6所示),在其光催化降解过程中没有检出可吹扫的有机中间产物,IC检测结果表明有乙酸生成.

由于醚链稳定不易被氧化或还原,醚通常被认为是一类相当不活泼的化合物,醚链的断裂要在强酸、高温等条件下才能进行.但是,醚氧原子上的孤对电子能使α位上的自由基或正离子的稳定性增加,因而具有α氢的醚容易在α位氧化<sup>[10]</sup>.而对有机物在TiO<sub>2</sub>催化剂上的光催化降解反应研究,一般认为羟基自由基是反应中的主要活性物种,有机污染物的光催化氧化是由羟基自由基引发的<sup>[6-7]</sup>;而我们的研究发现,甲酸叔丁基酯(TBF)是MTBE光催化降解反应过程中最主要的中间产物,由此推论MTBE的光催化降解反应,首先是通过羟基化过程

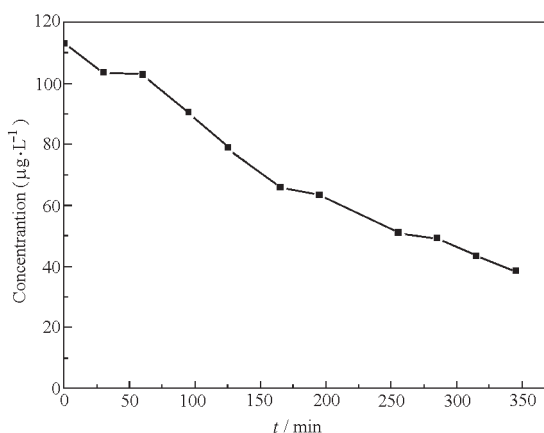
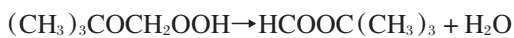
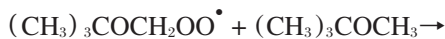
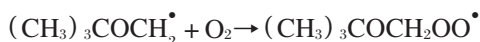
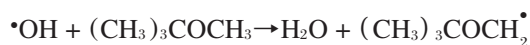


图6 丙酮(AC)的光催化转化

Fig. 6 Photocatalytic transformation of acetone in oxygenated TiO<sub>2</sub> slurries

来进行,即羟基自由基先与 MTBE 反应,生成 MTBE 自由基再进一步氧化,并脱水生成 TBF,反应如下:



即认为 MTBE 光催化降解的第一步就是 MTBE 的  $\alpha$  氢与  $\cdot\text{OH}$  自由基反应,形成的 MTBE 自由基又与氧反应形成过氧 MTBE 自由基,过氧 MTBE 自由基再与另一个 MTBE 的  $\alpha$  氢结合形成过氧 MTBE 及 MTBE 自由基,而过氧 MTBE 在水溶液中由于过氧键异裂脱水生成甲酸叔丁酯 (TBF). TBF 在水中进一步水解成叔丁醇 (TBA) 和甲酸,由于 TBA 是羟基自由基的猝灭剂,只要 TBA 一产生就很容易被

$\cdot\text{OH}$  自由基氧化成丙酮,后者进一步被氧化成  $\text{CO}_2$  和水,这与 TBA 降解迅速,不以 MTBE 光催化降解的主要中间产物出现这一实验现象相一致.

通过对反应过程中反应物、中间物及产物的追踪分析,推测 MTBE 的光催化降解反应途径如图 7 所示. 反应大致可分为三个阶段,即第一阶段以 MTBE 羟基化合物为主,其中间检测出 TBF,第二阶段以 TBF 水解产物 TBA 及其氧化产物 AC 为主,在 MTBE 完全去除后,AC 也逐渐消失,第三阶段  $\text{CO}_2$  产量逐渐增加,反应 8 h 后,有 80% MTBE 转化成  $\text{CO}_2$ .

### 3 结论

水中的 MTBE 在  $\text{TiO}_2$  催化剂、氧气和紫外光照射的条件下能被光催化转化成无毒产物并最终被矿化. MTBE 光催化降解过程中产生的主要中间产物有甲酸叔丁酯、叔丁醇和丙酮,尽管速率不同,但它们都能通过光催化降解.

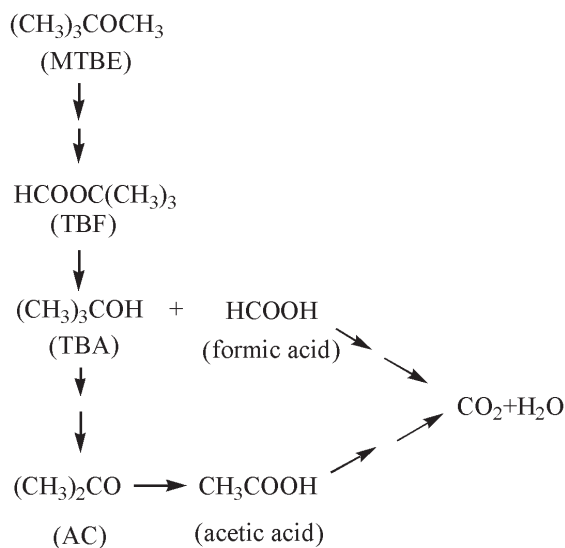


图 7 水中 MTBE 光催化降解的可能反应途径

Fig. 7 Suggested pathway for the photocatalytic destruction of MTBE in oxygenated  $\text{TiO}_2$  slurries

### References

- Johnson, R.; Pankow, J.; Bender, D.; Price, C.; Zogorski, J. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*(1): 210A-217A
- U. S. Environmental Protection Agency. U. S. Government Printing Office, Washington, DC: EPA420-R-99-021, 1999
- Wilson, R. D.; Mackay, D. M.; Scow, K. M. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*(2): 190
- Pruden, A.; Suidan, M. T.; Venosa, A. D.; Wilson, G. J. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*(21): 4235
- Chang, P. B. L.; Young, T. M. *Water Research*, **2000**, *34*(8): 2233
- Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*: 341
- Hoffman, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 69
- Almquist, C. B.; Sahle-Demessie, E.; Enriquez, J.; Biswas, P. *Environmental Progress*, **2003**, *22*(1): 14
- Sahle-Demessie, E.; Richardson, T.; Almquist, C. B.; Pillai, U. R. *J. Environmental Engineering*, **2002**, *128*(9): 1
- Hudlicky, H. *Oxidation in organic chemistry*. ACS Monograph 186, Washington, DC: ACS, 1990



## Reaction Pathway of Photocatalytic Degradation of Methyl- *tert*-butyl Ether in Water\*

Su Wen-Yue    Zhang Yong    Wang Xu-Xu    Fu Xian-Zhi  
(*Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

**Abstract** The use of methyl- *tert*-butyl ether (MTBE), which is a gasoline additive to enhance the octane rating of gasoline, has resulted in increasing pollution of groundwater. Most of the conventional treatment technologies are inefficient or expensive due to its high solubility in water and low Henry's law constant. To find an ecology friendly and inexpensive method for MTBE remediation, homemade titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) was used as a photocatalyst, and the photocatalytic degradation of MTBE in a batch  $\text{TiO}_2$  slurry reactor was studied by using Purge & Trap GC-MS-SIM and IC. It was showed that MTBE can be photocatalytically transformed to innocuous products and mineralized ultimately in oxygenated  $\text{TiO}_2$  slurries. The major by-products of this reaction have been identified as *t*-butyl formate, *t*-butyl alcohol and acetone, all of which are also readily degraded photocatalytically, albeit at different rates. Based on identification of intermediates and products, the first step in the destruction of MTBE is thought to be abstraction of an  $\alpha$ -hydrogen by  $\cdot\text{OH}$  and a reaction scheme is proposed.

**Keywords:** Methyl- *tert*-butyl ether, Photocatalytic degradation, Reaction scheme

---

Received: April 20, 2004; Revised: May 26, 2004.    Correspondent: Fu Xian-Zhi (E-mail: xzfu@fzu.edu.cn; Tel: 0591-3738608).    \* The Project Supported by NSFC(20133010), Key Foundation(2002H008, 2003F004) and the Science and Technology Department of Fujian Province (K2001006)

---

### 《物理化学学报》加入台湾华艺 CEPS 中文电子期刊的声明

《物理化学学报》自 2004 年 7 月起,加入台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS). CEPS 是目前台湾地区最大的期刊全文数据库,目前已收录台湾地区及中国大陆 300 余种核心期刊的全文,其访问地址为 [www.ceps.com.tw](http://www.ceps.com.tw). 自此,读者可以通过 CEPS 检索被收录期刊各期的全文.

鉴于《物理化学学报》被 CEPS 收录,故凡向本刊投稿者,均视为其文稿刊登后可供思博网(CEPS)收录、转载并上网发行. 作者文章稿酬本刊一次付清,不再另付其它报酬,特此声明.

《物理化学学报》编辑部  
2004 年 10 月