

УДК 544.478:549.641

**Перовскитоподобные катализаторы  
типа  $\text{LaVO}_3$  ( $\text{V} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ )  
для глубокого жидкофазного окисления фенола  
пероксидом водорода**

**О.П. Таран<sup>а,б\*</sup>,  
А.Б. Аюшеев<sup>а</sup>, О.Л. Огородникова<sup>а</sup>,  
И.П. Просвирин<sup>а</sup>, Л.А. Исупова<sup>а</sup>**  
*<sup>а</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения РАН,  
Россия 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5  
<sup>б</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
Россия 630092, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20*

Received 11.06.2013, received in revised form 12.08.2013, accepted 21.08.2013

*Каталитические свойства перовскитоподобных оксидов переходных металлов типа  $\text{LaVO}_3$  ( $\text{V} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), приготовленных методом Пекини, изучены в процессе жидкофазного пероксидного окисления фенола как модельного органического субстрата. Исследование показало, что только перовскиты  $\text{LaCuO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  являются активными в данном процессе, причем  $\text{Cu}$ -содержащие катализаторы более активны, чем  $\text{Fe}$ -содержащие, хотя для последних наблюдалась более высокая стабильность к выщелачиванию активного компонента. Гетерогенная природа каталитического процесса доказана проведением экспериментов с фильтратом после реакции. Многоцикловые испытания продемонстрировали приемлемую стабильность катализатора  $\text{LaFeO}_3$ . Исследования образцов до и после реакции методом РФА показали, что перовскитоподобная структура катализаторов сохраняется. На основании данных РФЭС было сделано предположение о природе активных центров и возможном механизме реакции.*

*Ключевые слова: катализаторы, жидкофазное пероксидное окисление, перовскитоподобные оксиды, фенол,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCuO}_3$ .*

**Введение**

Разработка новых, более эффективных методов очистки промышленных сточных вод от различного рода загрязнений является одной из важных областей исследований, по-

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: oxanap@catalysis.ru

сколькo с ростом потребления в мире пресной воды качество и количество доступных её ресурсов продолжает сокращаться [1, 2]. В последние годы были разработаны различные технологии (биологические, термические и химические) удаления токсичных органических веществ из промышленных сточных вод [1, 3-5]. Процесс глубокого жидкофазного пероксидного окисления, в котором в качестве окислителя используется перекись водорода, активно исследуется как один из альтернативных вариантов очистки сточных вод со средней и относительно высокой концентрацией общего органического углерода (ООУ). Перекись водорода не образует вредных побочных продуктов и поэтому является нетоксичным и экологически чистым окислителем [6, 7].

Фенол и его производные обычно используются в качестве модельных субстратов при разработке методов очистки сточных вод, поскольку выступают наиболее распространенными органическими загрязнителями, токсичными даже при весьма низких концентрациях и устойчивыми к деградации биологическими методами [1, 8].

Окислительные системы фентоновского типа, в которых в качестве катализаторов используются акваионы переходных металлов, в первую очередь ионы железа ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), широко используются для генерации гидроксильных радикалов, выступающих высокоактивными окислителями многих органических соединений, включая фенол и его производные [9]. Несмотря на высокую каталитическую активность солей переходных металлов в окислительной деструкции органических токсикантов с использованием пероксида водорода, гомогенное окисление имеет ряд недостатков. К таким недостаткам относятся: узкий диапазон pH каталитического действия, дезактивация катализатора в присутствии комплексообразующих веществ, необходимость регенерации катализатора после завершения процесса и удаления соединений железа из очищенной воды. Использование твердых катализаторов позволило бы избежать указанных трудностей. Именно поэтому разработка высокоактивного и стабильного к дезактивации и вымыванию металлов твердого катализатора представляет серьезный практический интерес.

В качестве твердых катализаторов процессов жидкофазного пероксидного окисления протестированы различные виды оксидных материалов, содержащих переходные металлы, такие как цеолиты, смешанные оксиды и гидроксиды, слоистые глины и т.д. [10-13]. Однако несмотря на высокую активность, достигнутую для некоторых из перечисленных катализаторов, их стабильность часто оказывалась недостаточной из-за вымывания активного компонента в агрессивной окислительной водной среде.

Перовскитоподобные оксиды  $\text{LaMeO}_3$  являются одними из наиболее перспективных катализаторов для процессов жидкофазного пероксидного окисления благодаря своей высокой активности в окислительных реакциях и стабильности в агрессивной среде [14]. Именно поэтому в настоящее время проводятся исследования, направленные на изучение возможности применения перовскитоподобных оксидов в процессах каталитического окисления [15]. Причиной каталитической универсальности перовскитоподобных оксидов наряду с их высокой стабильностью при высокой температуре и в агрессивной среде служит стабилизация катионов переходных металлов в необычных степенях окисления, а также высокая мобильность кислорода в структуре перовскита.

Fe-, Cu-, Mn-, Co- и Ni-содержащие перовскитоподобные оксиды, приготовленные различными методами, продемонстрировали существенную каталитическую активность в таких

реакциях, как: разложение пероксида водорода [16-18]; каталитическая деструкция пировиноградной кислоты с использованием озона [19]; каталитическое жидкофазное окисление воздухом различных органических субстратов (салициловая кислота [20], лигнин [21-23], стеариновая кислота [24] и фенол [25-27]); а также фотокаталитическое окисление уксусной кислоты с использованием Fe-, Mn-, Co-, Ni-, Cu-содержащих перовскитов, нанесенных на монолитный блок, изготовленный из кордиерита [28]. В литературе имеются только две работы, в которых исследованы каталитические свойства перовскитоподобных оксидов в реакции пероксидного окисления. Перовскиты  $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  высокоактивны в реакции окисления фенола пероксидом водорода [29-30]. Однако стабильность  $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  к вымыванию меди оказалась очень низкой (>20 % от начального содержания Cu вымывается в раствор). Катализатор  $\text{LaFeO}_3$  гораздо более стабилен. Из него вымывается в раствор менее чем 0,27 % от начального имеющегося Fe, содержания в составе перовскита.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию перовскитоподобных оксидов типа  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Fe, Cu, Mn, Ni, Co}$ ), приготовленных методом Пекини, в реакции жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода. Преимущество использованного метода синтеза катализаторов состоит в том, что в образующейся полимерной матрице катионы металлов остаются в связанном состоянии. Это предотвращает процессы сегрегации, кристаллизации и термического разложения исходных веществ с образованием оксидов металлов в процессе выпаривания раствора. Особое внимание было уделено изучению стабильности металлов и их электронному состоянию в составе структуры перовскита. Фазовое состояние образцов и электронное состояние каталитически активных ионов металлов до и после реакции было исследовано методом РФА и РФЭС.

### Материалы и методы

В настоящей работе без предварительной очистки использовали реактивы:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Ч, Реахим),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ч, Реахим),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА, Кристалл),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА, Реахим),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ч, Реахим),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА, Реахим), лимонная кислота (ХЧ, Реахим), этиленгликоль (ЧДА, Реахим).  $\text{HCOOH}$  (98 %, PA-ACS, Panreac),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ХЧ, Реахим),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ОСЧ, Реахим),  $\text{TiCl}_4$  (ОСЧ, Кристалл.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ОСЧ, Реахим),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (для хроматографии, Реахим),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (ОСЧ, Реахим),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (ОСЧ, Криохром). Для приготовления всех растворов применяли воду, очищенную с помощью установки Milli-Q (Millipore, Франция).

#### *Приготовление катализаторов*

Все образцы ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCuO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ) были приготовлены по методу Пекини. В качестве исходных реагентов для синтеза образцов использовали нитраты марганца, кобальта, никеля, железа, меди и лантана, которые растворяли в 50–100 мл воды в стехиометрическом соотношении катионов, необходимом для получения 15 г продукта. Затем добавляли 4 мл раствора лимонной кислоты с концентрацией 2 г/мл и 3 мл этиленгликоля. Полученный раствор выпаривали на песчаной бане. В конце выпаривания происходило возгорание смеси с образованием рентгеноаморфного предшественника перовскита, который затем прокаливали на воздухе при температуре 900 °С в течение 4 часов.

### *Исследование катализаторов физико-химическими методами*

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при сканировании по точкам с интервалом  $0.05^\circ$  в диапазоне  $2\theta$  от  $20$  до  $80^\circ$ . Стабильность фазового состава при высоких температурах (до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) была изучена с помощью высокотемпературного РФА в рентгеновской камере НТК-16 (Anton Paar, Австрия). Эксперименты проводили на воздухе.

Текстурные характеристики образцов исследовали по изотермам адсорбции  $\text{N}_2$  при температуре  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  на установке ASAP-2400 (Micromeritics, США). Все образцы предварительно были дегазированы в вакууме при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Удельная площадь поверхности была определена при помощи классической модели БЕТ.

Относительная концентрация меди, железа и лантана на поверхности катализаторов и их электронное состояние в образцах  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{LaCuO}_3$  были исследованы методом РФЭС. Спектры записаны на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием монохроматизированного излучения  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu=1253,6 \text{ эВ}$ ,  $200 \text{ Вт}$ ). Шкала энергий связи ( $E_{\text{св}}$ ) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней  $\text{Au}4f_{7/2}$  ( $84,00 \text{ эВ}$ ) и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  ( $932,67 \text{ эВ}$ ). Образцы наносили на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась  $\text{C}1s$  линия углерода ( $E_{\text{св}}=284.8 \text{ эВ}$ ), входящего в состав углеводородных включений [31]. Определение относительного содержания элементов на поверхности катализаторов и соотношение атомных концентраций осуществляли по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [32].

### *Каталитические эксперименты*

Окислительную деструкцию фенола проводили в стеклянном термостатируемом реакторе при температуре  $30$  и  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , при перемешивании магнитной мешалкой ( $300 \text{ об/мин}$ ). Реакционную смесь, содержащую фенол  $\sim 0,01 \text{ М}$  и пероксид водорода  $0,7 \text{ М}$ , помещали в реактор. Избыток пероксида водорода по окислительным эквивалентам по отношению к фенолу равен  $5.5:1$ . Перед началом эксперимента реакционную смесь подкисляли  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH}=3$ . Затем прибавляли навеску катализатора  $5 \text{ г/л}$  или  $0,1 \text{ мМ}$  раствор нитрата железа в случае проведения гомогенной реакции в присутствии растворенных ионов железа. В ходе реакции отбирали пробы на анализ концентраций субстрата и пероксида водорода, концентрация последнего в реакционной смеси поддерживалась постоянной  $\pm 10 \%$ . Реакцию в пробах останавливали добавлением этанола ( $470 \text{ мкл}$  к  $520 \text{ мкл}$  пробы).

Содержание общего органического углерода (ООУ) измеряли после завершения эксперимента.

Стабильность катализаторов к вымыванию активного компонента оценивали по количеству меди, железа, марганца, кобальта, никеля и лантана, вымываемых в реакционный раствор в ходе каталитического эксперимента, количество это определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрофотометре Optima 4300 DV (PerkinElmer Inc., США).

**Тесты на вымывание активного компонента.** Для выявления вклада в каталитическую активность ионов металлов в растворе (гомогенная составляющая) после окончания реакции окисления фенола в присутствии твердого катализатора суспензию катализатора отфильтровывали, используя мембранные фильтры из ацетатцеллюлозы (Владисарт ФМАЦ-0.20) с размером пор 0,20 мкм. Фильтрат помещали в термостатируемый реактор, добавляли необходимое количество фенола и пероксида водорода и проводили реакцию при тех же условиях, что и с твердым катализатором.

**Многоцикловое испытание катализатора LaFeO<sub>3</sub>** проводили следующим образом. После окончания цикла окисления реакционный раствор откачивали с помощью шприца и к влажному катализатору добавляли необходимое количество раствора окисляемого субстрата и пероксида водорода. Проводили реакцию при тех же условиях. После 10, 20, 30, 40-го циклов испытаний в реакции окисления фенола катализатор отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 100 °С в сушильном шкафу, прокаливали на воздухе при температуре 180 °С и взвешивали. Катализатор использовали для следующего цикла окисления при тех же условиях, что и в предыдущем цикле.

Концентрации фенола и ООУ анализировали через определенные промежутки времени. Конверсии фенола ( $X_{PhOH}$ ) и общего органического углерода ( $X_{OOY}$ ) рассчитывали по формулам

$$X_{PhOH} (\%) = \frac{C_{PhOH}^0 - C_{PhOH}}{C_{PhOH}^0} \cdot 100 ,$$

$$X_{OOY} (\%) = \frac{C_{OOY}^0 - C_{OOY}}{C_{OOY}^0} \cdot 100 ,$$

где  $C^0$  – начальная концентрация субстрата в растворе,  $C$  – текущая концентрация субстрата.

#### *Аналитические методики*

**Определение концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** в растворе проводили спектрофотометрическим методом по реакции с сульфатом титанила [33].

**Определение концентрации фенола** осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «Милихром-A02» (Россия), оснащенный УФ-детектором, колонкой Nucleosil C18-5 2x78 мм, при изократическом элюировании раствором 17,5 % AcCN и 0,1 % ТФУ в воде, регистрируя поглощение на длине волны 210 нм.

**Определение содержания общего органического углерода (ООУ)** шло в фильтрованных аликвотах реакционной смеси с помощью анализатора общего органического углерода Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer, TOC-VCSH (Япония).

### **Результаты и обсуждение**

#### *Каталитические свойства и стабильность перовскитов в пероксидном окислении фенола*

Результаты испытания приготовленных образцов перовскитоподобных оксидных катализаторов LaFeO<sub>3</sub>, LaCuO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub> в реакции пероксидного жидкофазного окисления фенола при значении pH исходного раствора, равном 3, и температуре 30 °С приведены

на рис. 1, а результаты анализа растворов после окончания реакции – в табл. 1. Существенное уменьшение концентрации фенола наблюдалось только в присутствии образцов LaFeO<sub>3</sub> и LaCuO<sub>3</sub>, причем более активным оказался катализатор LaCuO<sub>3</sub> (рис. 1). Образцы LaNiO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub> были не активны в пероксидном окислении фенола. Однако пероксид водорода в их присутствии разлагался в 5–10 и в 50–100 раз быстрее, чем с катализаторами LaCuO<sub>3</sub> и LaFeO<sub>3</sub> соответственно. В присутствии Ni-, Mn- и Co-содержащих образцов наблюдался рост значения pH реакционного раствора до 6 и выше, что, по-видимому, является следствием низкой стабильности La в составе этих образцов к вымыванию в раствор (табл. 1). Увеличение значения pH раствора обычно вызывает увеличение скорости разложения пероксида водорода и уменьшение времени жизни гидроксильных радикалов, что приводит к низкой эффективности окисления органических субстратов [34, 35]. В эксперименте с участием LaNiO<sub>3</sub> была предпринята попытка поддерживать постоянное значение pH равным 3 путем периодического добавления раствора азотной кислоты. Однако значение pH реакционного раствора оставалось

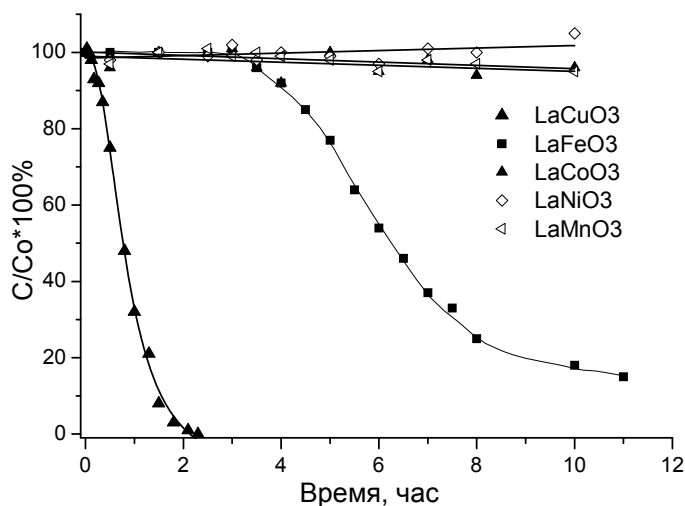


Рис. 1. Кинетические кривые каталитического окисления фенола пероксидом водорода в присутствии катализаторов LaCuO<sub>3</sub> и LaFeO<sub>3</sub> (0.01 М PhOH, 0.7 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>кат</sub> 5 г/л, pH 3, 30 °С)

Таблица 1. Результаты анализа реакционной смеси после пероксидного окисления фенола в присутствии перовскитоподобных катализаторов (0.01 М PhOH, 0.7 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 г/л катализатора, pH 3, 30 °С)

Катализатор	Характеристики реакционной смеси после эксперимента					
	pH	[Me] в фильтрате, мМ	[Me] в фильтрате, %	[La] в фильтрате, мМ	[La] в фильтрате, %	X <sub>ооы</sub> , %
LaCuO <sub>3</sub>	3.07	0.345	1.73	0.045	0.23	86
LaFeO <sub>3</sub>	3.10	0.093	0.45	0.129	0.63	44
LaMnO <sub>3</sub>	6.4	0.002	0.01	0.180	0.87	0
LaNiO <sub>3</sub>	6.2	0.324	1.60	0.270	1.33	0
LaCoO <sub>3</sub>	6.5	0.514	2.54	0.549	2.72	0

в интервале 6,1–6,4 даже после многократного добавления азотной кислоты, когда суммарная её концентрация в растворе составила 0,1 М. Ввиду отсутствия у  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  каталитической активности в целевой реакции дальнейшие исследования этих образцов не проводили.

Кинетические кривые уменьшения концентрации фенола в присутствии катализаторов  $\text{LaCuO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  имеют два участка: медленный участок (индукционный период) и быстрый, на котором концентрация фенола уменьшается по кинетике, близкой к кинетике нулевого порядка (рис. 1). Подобные кинетические кривые с индукционными периодами наблюдались и для окисления муравьиной кислоты в присутствии Cu- и Fe-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5 [36]. Для катализатора  $\text{LaCuO}_3$  индукционный период составляет около 10 мин при 30 °С, а удельная активность для этого катализатора на прямолинейном участке кинетической кривой равна 1,2 ммоль/(ч\* $\Gamma_{\text{кат}}$ ) (рис. 1). Для катализатора  $\text{LaFeO}_3$  на кинетических кривых наблюдается индукционный период продолжительностью около четырех часов, на следующем за этим прямолинейном участке удельная активность катализатора при 30 °С 0,28 ммоль/(ч\* $\Gamma_{\text{кат}}$ ). Количество вымываемой меди для первого катализатора составило 0,345 мМ (21,9 мг/л), или 1,73 % от общего содержания меди в катализаторе. Количество вымываемого железа для второго катализатора 0,093 мМ (5,2 мг/л), или 0,45 % от всего железа в катализаторе. Количество вымываемого лантана различались не так значительно и составили 0,23 % (0,045 мМ) и 0,63 % (1,29 мМ) от общего количества лантана соответственно (табл. 1). Содержание общего органического углерода после реакции в присутствии  $\text{LaCuO}_3$  равнялось 14 % от исходного содержания фенола в растворе и 67 % в присутствии  $\text{LaFeO}_3$ . Тем не менее, учитывая более жесткие экологические требования по отношению к содержанию меди в воде, её более высокую стоимость и то, что количество меди, вымываемой в раствор в ходе реакции окисления фенола, в четыре раза больше количества вымываемого железа при одинаковых условиях проведения процесса, для длительных испытаний был выбран катализатор  $\text{LaFeO}_3$ .

#### *Многоцикловые испытания $\text{LaFeO}_3$*

На рисунке 2а показаны кинетические кривые окисления фенола при 30 °С в присутствии  $\text{LaFeO}_3$  при его пятикратном использовании. Уже во втором цикле Fe-содержащего катализатора продолжительность индукционного периода значительно уменьшается (примерно до 1 ч), а в третьем и последующих циклах составляет около получаса (рис. 2а). Удельная каталитическая активность на прямолинейном участке кинетических кривых во втором цикле увеличивается и в последующих циклах практически не изменяется, варьируясь в пределах 0,40–0,42 ммоль/(ч\* $\Gamma_{\text{кат}}$ ). То есть во втором и последующих циклах активность Fe-содержащего катализатора только в три раза ниже активности Cu-содержащего. Можно заключить, что в первом и втором циклах происходит активация катализатора  $\text{LaFeO}_3$  в результате взаимодействия с реакционной средой. Возможные причины этой активации: во-первых, удаление продуктов, оставшихся после синтеза и блокирующих активный компонент катализаторов, которые вымываются с катализатора в ходе первых циклов; во-вторых, появление на поверхности образцов после их испытаний в водной среде новых каталитически активных центров. Для верификации этих предположений проведены отдельные исследования катализаторов после реакции физико-химическими методами, которые будут обсуждаться ниже. Результаты анализа растворов на

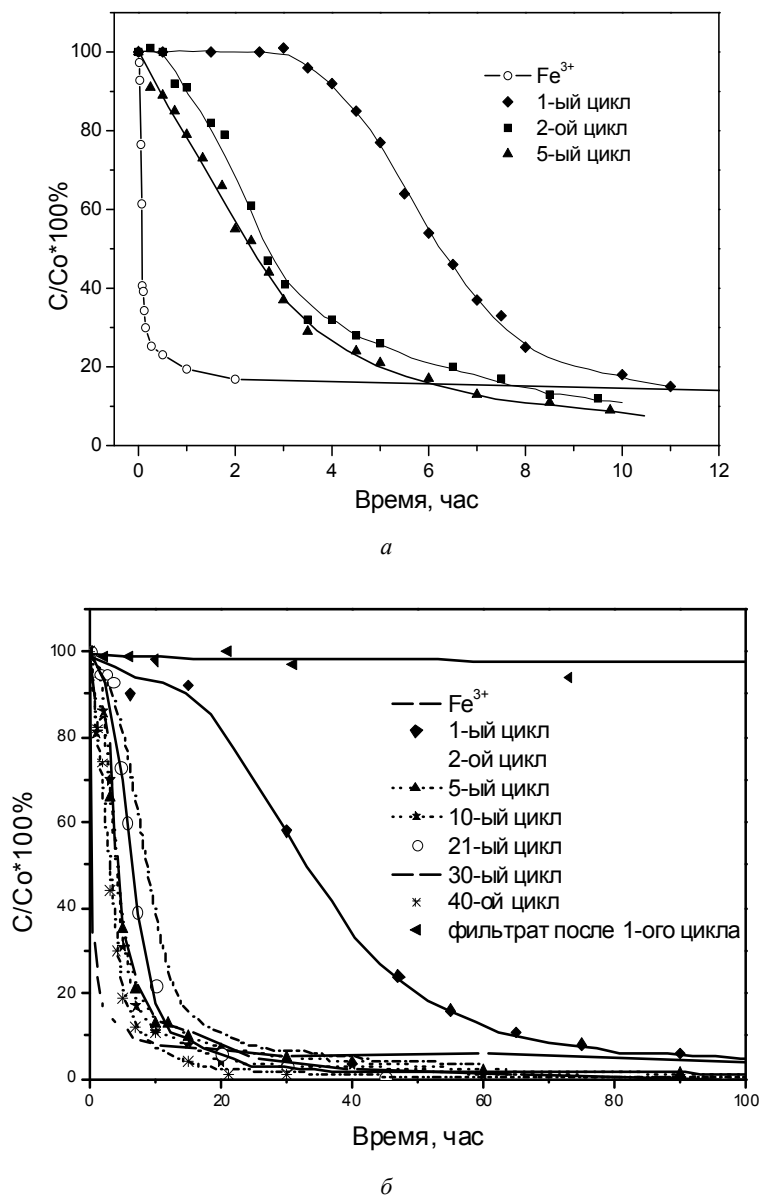


Рис. 2. Кинетические кривые каталитического окисления фенола в присутствии растворенного нитрата железа ( $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$  М) и  $LaFeO_3$  в ходе многоцикловых испытаний при температуре 30 °С (а) и 50 °С (б) (0.01 М PhOH, 0.7 М  $H_2O_2$ ,  $C_{кат}$  5 г/л, pH 3)

содержания фенола и общего органического углерода в первом, втором и пятом циклах использования катализатора показаны в табл. 2. После 10 ч проведения реакции для указанных циклов степени превращения фенола составили 85, 88 и 91 % соответственно, что также может свидетельствовать об активации катализатора в ходе первого и второго циклов. Однако конверсия ООУ не отличалась и составила 78–79 %. Уже после 25 ч реакции концентрации фенола в растворе становятся нулевыми, а конверсия ООУ несколько повышается – до 34–36 %. Дальнейшее проведение реакции в течение 96 ч (5-й цикл) позволяет увеличить конверсию ООУ в растворе до 52 %.



Таблица 2. Изменение конверсий фенола и общего органического углерода (ООУ) в ходе реакции окисления фенола пероксидом водорода в присутствии LaFeO<sub>3</sub> (0.01 М PhOH, 0.7 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5г/л катализатора, pH 3, 30 °С)

№ цикла	Время реакции, ч	X <sub>PhOH</sub> , %	X <sub>ООУ</sub> , %
1	10	85	21
	25	0	36
2	10	88	21
	25	0	34
5	10	91	22
	25	0	35
	96	0	52

Для увеличения скорости реакции и проверки стабильности каталитических свойств и структуры катализатора LaFeO<sub>3</sub> при повышенной температуре было проведено 40 циклов его испытаний при температуре 50 °С. На рисунке 2б представлены кинетические кривые 1, 2, 5, 10, 12, 30 и 40-го последовательных циклов. Как и при температуре 30 °С, на кинетической кривой в присутствии свежего катализатора наблюдается индукционный период (около 20 мин), продолжительность которого уменьшается до 3–7 мин во втором и последующих циклах. Удельная каталитическая активность составила: в первом цикле 2,3 ммоль/(ч\*г<sub>кат</sub>), во втором – 7,3 ммоль/(ч\*г<sub>кат</sub>), а в последующих варьировалась в интервале 12,9–16,6 ммоль/(ч\*г<sub>кат</sub>).

В таблице 3 приведены степени конверсии ООУ и концентрации железа и лантана в фильтрате после некоторых циклов многоциклового эксперимента. В первом и втором циклах испытаний наблюдались степени конверсии ООУ 30,2 и 37,1 %, в последующих циклах они увеличились и составили от 37,7 до 44,7 %. Количества вымываемых из катализатора железа и лантана варьируются в следующих пределах: для Fe – 0,057–0,260 мМ (0,27–1,25 % от общего количества Fe в катализаторе); для La – 0,091–0,158 мМ (0,45–0,78 % от общего количества La в катализаторе). Закономерностей в изменении количеств вымываемых металлов от цикла к циклу не прослеживается, следовательно, полученные интервалы значений могут свидетельствовать о суммарной ошибке определения концентраций в реакционных растворах около ±0,1 мМ.

Отметим, что сушка и температурная обработка катализатора проводились только после 10, 20 и 30-го циклов окислительной деструкции фенола, во всех остальных циклах образец использовали без дополнительной обработки во влажном виде. Этот факт свидетельствует о том, что исследуемый катализатор не требует регенерации на протяжении, по крайней мере, десяти последовательных циклов, т.е. не происходит заметного осаждения промежуточных продуктов окисления фенола, обычно приводящего к зауглероживанию его поверхности и дезактивации.

Таким образом, на протяжении сорока циклов окисления перовскитоподобный катализатор LaFeO<sub>3</sub> не только не теряет свою активность, но и активизируется после первых двух циклов повторного использования. Обнаруженное незначительное вымывание металлов из катализатора не отражается на его активности. Можно предположить, что смывается каталитически малоактивная форма железа либо переход металлов в раствор происходит в результате истирания.

Таблица 3. Результаты анализа растворов после пероксидного окисления фенола в присутствии LaFeO<sub>3</sub> в ходе многоцикловых испытаний (0.01 М PhOH, 0.7 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 г/л катализатора, pH 3, 50°C).

№ цикла	[Fe] в фильтрате, мМ	[Fe] в фильтрате, %	[La] в фильтрате, мМ	[La] в фильтрате, %	X <sub>ооо</sub> , %
1	0.091	0.44	0.129	0.64	30.2
2	0.135	0.65			37.1
3	0.057	0.27			
4	0.166	0.80			
5	0.216	1.05			37.7
6	0.193	0.93			
7	0.120	0.58			
8	0.141	0.68			
9	0.110	0.53			
10	0.260	1.25			
11	н.а.		0.158	0.78	
15	0.126	0.60			
20	0.123	0.60			
21	н.а.		0.142	0.70	43.6
25	0.159	0.77			
29	0.155	0.73			
30	н.а.				44.7
31			0.127	0.62	
38			0.091	0.45	
39	0.154	0.75			
40					41.8
Fe <sup>3+</sup>	0.100	0.48	-	-	35.2

*Тест на вымывание активного компонента и гомогенное окисление в присутствии ионов Fe<sup>3+</sup>*

Одним из ключевых вопросов, возникающих при использовании твердых катализаторов для жидкофазных процессов, в особенности для процессов, протекающих в водной среде, является вопрос о вкладе в суммарную каталитическую активность каталитической активности ионов активного металла, вымываемых из твердого катализатора в реакционный раствор [37, 38]. Для прояснения этого вопроса нами был проведен тест на вымывание активного компонента (рис. 2б), а также изучена кинетика окисления фенола в присутствии растворенного нитрата железа (рис. 2, табл. 3).

Тест на вымывание активного компонента был проведен с фильтратом после 10-го цикла окисления фенола с LaFeO<sub>3</sub> при 50 °С (рис. 2б). Раствор после проведения реакции в присутствии катализатора отфильтровывали от катализатора, а в фильтрат добавляли фенол и пероксид водорода и проводили реакцию в течение 4 ч. Заметного уменьшения концентрации субстрата в данном эксперименте не наблюдалось. Таким образом, установлено, что активность

$\text{LaFeO}_3$  в реакции пероксидного окисления обусловлена соединениями железа, находящимися в составе перовскитоподобного оксида, а не ионами железа, смывшимися с катализатора в реакционный раствор.

На рисунках 2а и 2б для сравнения приведена кинетика окисления фенола в присутствии растворенного нитрата железа в концентрации 0,1 мМ, т.е. примерно равной концентрации ионов железа, вымывающихся из катализатора в раствор при 30 и при 50 °С соответственно. Начальная скорость реакции в гомогенной системе оказалась заметно выше, чем в гетерогенной. Однако в присутствии растворенного катализатора реакция останавливается на степени превращения субстрата, примерно равной 15 % при 30 °С и 8 % при 50 °С, в то время как в гетерогенной системе происходит полное окисление фенола. Объяснить обнаруженный факт можно образованием комплексных соединений ионов железа с промежуточными продуктами окисления фенола, в результате чего происходит выведение из реакции растворенного катализатора, т.е. его дезактивация [34].

*Исследование катализаторов методом РФА и низкотемпературной адсорбции азота*

В общем случае важными параметрами твердых катализаторов являются большая площадь удельной поверхности и развитая пористая структура. Однако для жидкофазных каталитических процессов, в которых участвуют достаточно объемные субстраты, в силу диффузионных и стерических ограничений часто не требуются катализаторы с развитой микропористой структурой и очень высокой удельной поверхностью, поскольку в таких случаях работает либо геометрическая поверхность катализатора, либо тонкий приповерхностный слой гранулы. Значения удельной площади поверхности изученных образцов перовскитоподобных оксидов варьируются в интервале от 1,8 до 5,6 м<sup>2</sup>/г (табл. 4), и частицы характеризуются развитой пористой структурой для перовскитоподобных катализаторов. То есть текстурные свойства изучаемых нами перовскитоподобных оксидов являются весьма подходящими для жидкофазных процессов.

Согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 5), образцы  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Cu, Fe, Mn, Ni, Co}$ ) являются однофазными перовскитами с орторомбической или гексагональной кристаллической решеткой. В образце  $\text{LaCoO}_3$ , помимо основной фазы перовскита, наблюдались примесные количества  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,

Таблица 4. Фазовый состав и удельная площадь поверхности образцов  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Mn, Cu, Ni, Fe, Co}$ )

Образец	Фазовый состав	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г
$\text{LaCuO}_3$	$\text{LaCuO}_3$ (орторомбич. к. р.)	5.6
$\text{LaFeO}_3$	$\text{LaFeO}_3$ (орторомбич. к.р.)	5.6
$\text{LaCoO}_3$	$\text{LaCoO}_3$ (гексагонал. к.р.) $\text{Co}_3\text{O}_4$ (примесное кол-во)	1.8
$\text{LaNiO}_3$	$\text{LaNiO}_3$ (гексагонал. к.р.)	4.7
$\text{LaMnO}_3$	$\text{LaMnO}_3$ (гексагонал. к.р.)	3.2

Таблица 5. Соотношение атомных концентраций элементов представленных в катализаторах LaFeO<sub>3</sub> и LaCuO<sub>3</sub> свежих и после реакции окисления фенола, изученных методом РФЭС

Образец		Fe/La	Cu/La	Fe/O	La/O	Cu/O
LaFeO <sub>3</sub>	Свежий	0.50	-	0.06	0.13	-
LaFeO <sub>3</sub>	После реакции	0.39	-	0.04	0.11	-
LaCuO <sub>3</sub>	Свежий	-	0.53	-	0.14	0.08
LaCuO <sub>3</sub>	После реакции	-	0.23	-	0.12	0.03

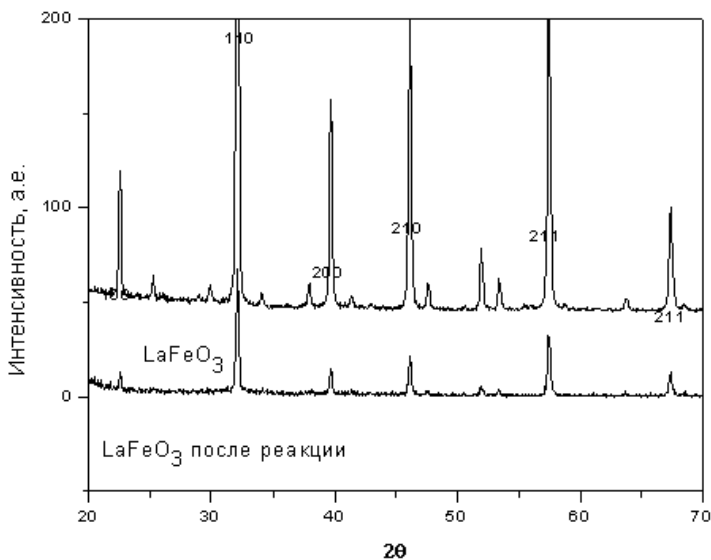


Рис. 3. Рефрактограммы катализатора LaFeO<sub>3</sub> до и после реакции пероксидного окисления фенола

Исследования методом РФА образцов после реакции окисления фенола не обнаружили изменений их фазового состава. Все изученные образцы вне зависимости от их каталитической активности сохраняют перовскитоподобную структуру. Только в случае катализатора LaFeO<sub>3</sub>, исследованного методом РФА после длительных испытаний в течение 40 циклов (рис. 3), наблюдается некоторое уменьшение интенсивности рефлексов без заметного их уширения, что можно объяснить малым количеством образца, оставшегося после испытаний и использованного для регистрации дифрактограммы.

Таким образом, все изученные перовскитоподобные оксиды являются устойчивыми в водной среде, и активация Fe-содержащего катализатора не может объясняться изменениями его фазового состояния в ходе реакции, как и отсутствие каталитических свойств у Mn, Ni, Co-содержащих перовскитов.

#### *Исследование катализаторов методом РФЭС*

Поскольку изменений фазового состава исследуемых катализаторов после реакции пероксидного окисления в водном растворе обнаружено не было, для выявления изменений, происходящих на поверхности перовскитов, и в частности изменений электронного состояния

металлов, ответственных за каталитическую активность в пероксидном окислении фенола, методом РФЭС были исследованы образцы LaFeO<sub>3</sub> и LaCuO<sub>3</sub> после первого цикла каталитической реакции пероксидного окисления фенола, и полученные результаты сопоставлены с результатами исследований свежих катализаторов.

В таблице 5 показаны рассчитанные из спектров соотношения атомных концентраций элементов на поверхности изученных образцов. Обнаружено повышение содержания кислорода на поверхности обоих катализаторов после реакции. Доли железа и лантана по отношению к кислороду на поверхности LaFeO<sub>3</sub> уменьшаются в 1,5 и в 1,2 раза соответственно, а доли меди и лантана для катализатора LaCuO<sub>3</sub> – в 2,7 и в 1,2 раз соответственно. Соотношение металлов в катализаторах после реакции изменяется в сторону уменьшения количества каталитически активного металла (в 1,3 и в 2,3 раза для Fe и Cu соответственно). Эти данные не полностью согласуются с результатами химического анализа растворов после реакции, показавшими, что устойчивость металлов в составе перовскитов уменьшается в ряду Fe>La>Cu. Однако следует иметь в виду, что данные РФЭС относятся только к поверхности катализатора. Соотношения Fe/La и La/O в LaFeO<sub>3</sub> изменяется меньше, чем соответствующие соотношения в LaCuO<sub>3</sub>, что и указывает на большую стабильность первого катализатора.

Сравнение фотоэлектронных спектров уровней Fe2p, Cu2p, La3d и O1s (рис. 4, 5 и 6) для свежих и использованных катализаторов позволяет делать заключение об изменениях электронного состояния металлов и кислорода на поверхности катализаторов.

На рисунке 4 представлены спектры Cu2p измеренных образцов LaCuO<sub>3</sub>. Анализ этих спектров позволяет заключить, что в свежем образце LaCuO<sub>3</sub> медь находится преимущественно в состоянии Cu<sup>2+</sup>. Об этом свидетельствует более высокое значение энергии связи уровня Cu2p (933,6 эВ), характерное для меди в состоянии Cu<sup>2+</sup> [41, 39]. В образце LaCuO<sub>3</sub>

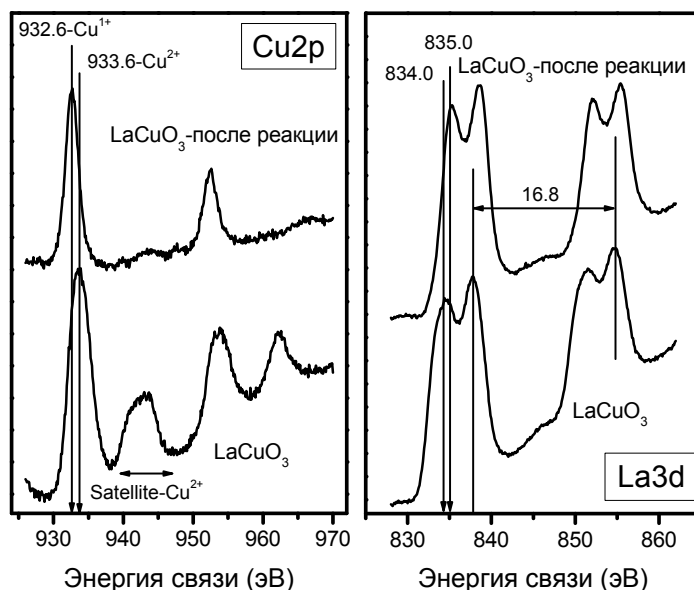


Рис. 4. РФЭС-спектры уровня Fe2p и La3d катализаторов LaFeO<sub>3</sub>, свежеприготовленных и после пероксидного окисления фенола

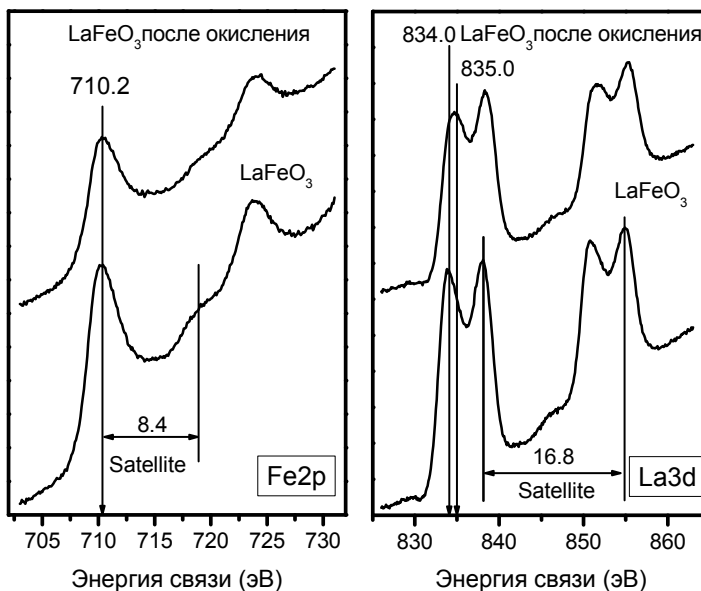


Рис. 5. РФЭ-спектры уровня  $\text{Cu}2p$  и  $\text{La}3d$  образцов  $\text{LaCuO}_3$ , свежеприготовленных и после пероксидного окисления фенола

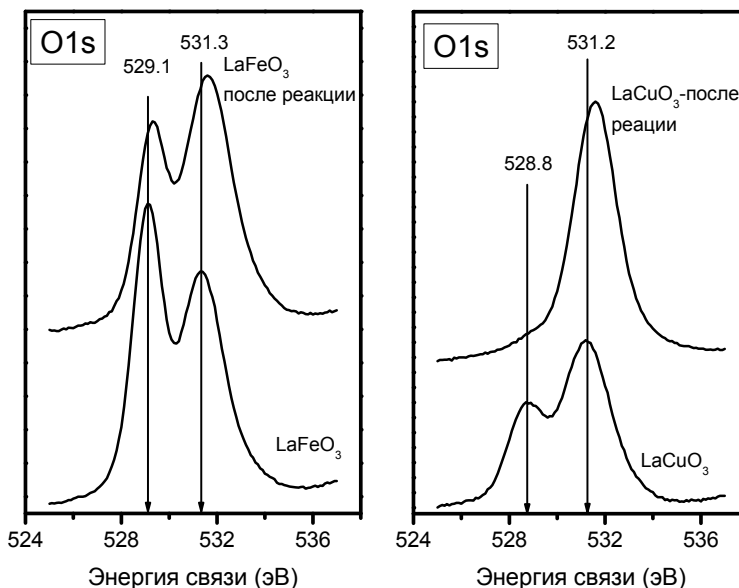
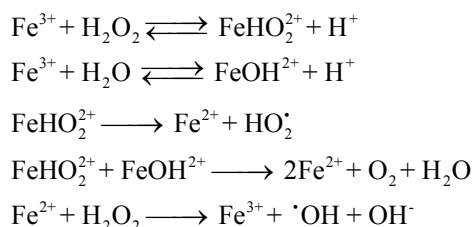


Рис. 6. РФЭ-спектры уровня  $\text{O}1s$  образцов  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{LaCuO}_3$ , свежеприготовленных и после пероксидного окисления фенола

после реакции наблюдается пик  $\text{Cu}2p$  с энергией связи 932,6 эВ. Следует отметить, что данное значение энергии связи можно приписать как металлической меди, так и  $\text{Cu}^{1+}$ . В этом случае для корректной идентификации химического состояния меди необходимо использовать так называемый Оже-параметр, который есть сумма величин  $E_{\text{св}}(\text{Cu}2p)$  и  $E_{\text{кин}}(\text{Cu}$

LMM), чувствителен к химическому состоянию меди и не зависит от релаксационных процессов, возникающих в ходе фотоэмиссии электронов и подзарядки образца [31]. Для образца LaCuO<sub>3</sub> после реакции значение Оже-параметра составляет 1847,9 эВ, что характерно для меди в состоянии Cu<sup>1+</sup>. Для металлической меди значение Оже-параметра равно 1851,4 эВ. И именно одновалентная медь ответственна за образование сильного окислителя – пероксидного радикала по механизму, подобному тому, что осуществляется в системе Раффа (Fe<sup>3+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [34]:



В отличие от железа и вопреки стехиометрии (LaBO<sub>3</sub>) медь в составе перовскита находится в двухвалентном состоянии. Следовательно, данная оксидная система находится в особом электронном состоянии, в котором происходит перекрытие уровней меди и кислорода, приводящее к понижению заряда не только на меди, но и на кислороде, и облегчающее процесс восстановления меди. Формирование одновалентной меди идет только на поверхности, поскольку фазовый состав оксида не изменяется. По-видимому, наличие соседних ионов меди, соединенных кислородными мостиками в структуре перовскита, также облегчает её переход из двухвалентного в одновалентное состояние и стабилизирует это состояние.

Анализ фотоэлектронного спектра уровня Fe2p, представленного на рис. 5, позволяет заключить, что в обоих образцах LaFeO<sub>3</sub> железо находится в состоянии Fe<sup>3+</sup>, о чем свидетельствует как характерное значение энергии связи (E<sub>св</sub>=710,2 эВ), так и форма линии спектра [31, 40, 41]. Для спектра железа в состоянии Fe<sup>2+</sup> наблюдается ярко выраженный shake-up сателлит, расположенный примерно на 6 эВ выше по энергии связи от основной линии Fe2p. В спектре Fe<sup>3+</sup> также наблюдаются shake-up сателлиты, но они значительно слабее по интенсивности и сдвинуты на большее значение энергии связи от основного пика железа (~8–9 эВ). Можно полагать, что в присутствии Fe-содержащего катализатора пероксидное окисление фенола также протекает по уже упомянутому механизму, характерному для системы Раффа, с переходом железа из трехвалентного состояния в двухвалентное. А отсутствие в спектрах отработанного катализатора линий двухвалентного железа может быть объяснено быстрым его окислением на воздухе в исходное трехвалентное состояние, характерное для ионов железа в структуре перовскита.

Анализ фотоэлектронного спектра уровня La3d (рис. 4, 5) позволяет сделать вывод о том, что лантан в составе сложного оксида находится преимущественно в состоянии La<sup>3+</sup>, об этом свидетельствует наличие интенсивных линий shake-up сателлита (E<sub>св</sub>=838 и 856 эВ) и величина спин-орбитального расщепления между пиками La3d<sub>5/2</sub> и La3d<sub>3/2</sub>, которая составляет 16,8 эВ. Однако следует отметить, что значения энергии связи 834 эВ соответствуют лантану в составе перовскита, в то время как энергии связи ~ 835 эВ характерны для оксида (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и гидроксида

( $\text{La}(\text{OH})_3$ ). Кроме того, возможно присутствие на поверхности карбоната лантана [40, 42]. Можно сказать, что в свежем образце  $\text{LaFeO}_3$  превалирует лантан в составе перовскита, а для свежего  $\text{LaCuO}_3$  и образцов  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCuO}_3$  после реакции на поверхности катализатора наблюдается суперпозиция указанных состояний.

В спектре O1s изученных образцов (рис. 6) можно выделить две компоненты с энергиями связи 529, 530,8–531,5 эВ и слабоинтенсивный пик с энергией связи около 533 эВ. Анализ литературных данных показал, что интерпретация состояний кислорода в перовскитоподобных системах достаточно сложна и неоднозначна. Тем не менее пик O1s с наименьшим значением энергии связи можно отнести к решеточному кислороду  $\text{O}^{2-}$ , пик с энергией связи 530,8–531,5 эВ характерен для гидроксильных и карбонатных групп, присутствующих на поверхности образца, пик с наибольшим значением связи приписывают адсорбированным на поверхности молекулам воды [16-40, 43, 44].

Появление гидроксильных групп и молекул воды на поверхности образцов после их каталитических испытаний в водных растворах вполне закономерно, и именно этим можно объяснить увеличение содержания кислорода на поверхности катализаторов после реакции. Причем именно образование указанных групп и может быть одной из причин повышения каталитической активности перовскитов после первого и второго циклов каталитических испытаний, поскольку вода и гидроксильные группы принимают непосредственное участие в механизме пероксидного окисления (1). Причиной появления карбонатных групп может быть адсорбция и последующее глубокое окисление органического субстрата и промежуточных продуктов его окисления.

### Заключение

Перовскитоподобные оксиды переходных металлов  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Mn, Fe, Cu, Ni, Co}$ ) синтезированы по методу Пекини и протестированы в качестве катализаторов в реакции глубокого жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода. Обнаружено, что каталитическую активность в процессе окислительной деструкции фенола проявляют только Fe- и Cu-содержащие перовскиты, причем катализатор  $\text{LaCuO}_3$  более активен, чем  $\text{LaFeO}_3$ . Однако  $\text{LaFeO}_3$  помимо своей достаточно высокой каталитической активности оказался весьма стабильным к вымыванию активного компонента на протяжении сорока циклов длительных испытаний. В первом цикле реакции в присутствии  $\text{LaFeO}_3$  наблюдается индукционный период, который существенно уменьшается во втором, третьем и последующих циклах. Рентгенофазовый анализ образцов после реакции показал стабильность перовскитоподобной структуры всех испытанных оксидов в окислительной водной среде. Сравнение результатов исследования методом РФЭС образцов  $\text{LaCuO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  до и после реакции позволяет сделать предположение о том, что на поверхности катализаторов происходят окислительно-восстановительные переходы каталитически активных металлов  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  соответственно. А увеличение количества кислородсодержащих групп (гидроксильных групп и воды) на поверхности, участвующих в этих превращениях, является причиной существенного уменьшения индукционного периода во втором и последующих циклах. Таким образом,  $\text{LaCuO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  – перспективные катализаторы глубокого окисления органических субстратов пероксидом водорода в водных растворах.



### Благодарности

Авторы благодарят профессора С.В. Цыбулю за изучение катализаторов методом рентгенофазового анализа. Финансовая поддержка исследований частично осуществлялась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 12-03-90404) и грантом Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ № НШ-524.2012.3.

### Список литературы

1. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 160. P. 265-288.
2. Centi G., Perathoner S. Recycle rinse water: problems and opportunities. *Cat. Today.* 1999. N. 53. P. 11.-21.
3. Marco A., Esplugas S., Saum G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 1997. V. 35. P. 321-327.
4. Stuber F., Font J., Eftaxias A., Paradowska M., Suarez M. E., Fortuny A., Bengoa C., Fabregat A. Chemical wet oxidation for the abatement of refractory non-biodegradable organic wastewater pollutants. *Process Saf. Environ.* 2005. V. 87. P. 371-380.
5. Alejandre A., Medina F., Rodriguez X., Salagre P., Sueiras J. Preparation and activity of Cu–Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors for the oxidation of phenol aqueous solutions. *J. Catal.* 1999 V. 188. P. 311–324.
6. Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Hazard. Mater.* 2009 V. 162. P. 588–606.
7. Centi G., Perathoner S. Remediation of water contamination using catalytic technologies. *Appl. Catal. B.* 2003. N. 41. P. 15-29.
8. Autenrieth R.L., Bonner J.S., Akgerman A., Okaygun M. et al. Biodegradation of phenolic wastes. *J. Hazard. Mater.* 1991. V. 28. N 1-2. P. 29-53.
9. Dukkanci M., Gunduz G., Yilmaz S., Prihod'ko R.V. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 181. P. 343–350.
10. Navalon S., Alvaro M., Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B.* 2010. V. 99. P. 1–26.
11. Nardello V., Aubry J.-M., De Vos D.E., Neumann R. et al. Inorganic compounds and materials for oxidations with aqueous hydrogen peroxide. *J. Molec. Catal., A.* 2006. V. 251. N 1-2. P. 185-193.
12. Guo J., Al-Dahhan M. Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. N 12. P. 2450-2460.
13. Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G. Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today.* 2000. V. 55. N 1-2. P. 61-69.
14. Sadykov V.A., Isupova L.A., Zolotar'skii I.A. et al. Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives. *Appl. Catal. A.* 2000. V. 204. P. 59-87.
15. Zhang J., Li H. Perovskite. *Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance.* New York: Nova Science Publishers Inc. 2013.
16. Ariafard A., Aghabozorg H., Salehirad F. Hydrogen peroxide decomposition over

17.  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  perovskites. *Catal. Commun.* 2003. V. 4. P. 561–566.
18. Falcon H., Carbonio R. E., Fierro J. L. G. Correlation of Oxidation States in  $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$  Oxides with Catalytic Activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  Decomposition. *J. Catal.* 2001. V. 203. P. 264–272.
19. Lee Y., Lago R. M., Fierro J. L. G., González J. Hydrogen peroxide decomposition over  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites. *Appl. Catal. A.* 2001. V. 215. P. 245–256.
20. Rivas F.J., Carbajo M., Beltrán F.J. et al. Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water: Operating conditions influence and kinetics. *Appl. Catal. B.* 2006. V. 62. P. 93–103.
21. Yang M., Xu A., Du H., Sun C., Li C. J. Removal of salicylic acid on perovskite-type oxide  $\text{LaFeO}_3$  catalyst in catalytic wet air oxidation process. *Hazard. Mater.* 2007. V. 139. P. 86–92.
22. Deng H., Lin L., Sun Y., Pang C., Zhuang J., Ouyang P., Li Z., Liu S. Perovskite-type oxide  $\text{LaMnO}_3$ : An efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the wet aerobic oxidation of lignin to aromatic aldehydes. *Catal. Lett.* 2008. V. 126. P. 106–111.
23. Deng H., Lin L., Sun Y., Pang C., Zhuang J., Ouyang P., Li J., Liu S. Activity and stability of perovskite-type oxide  $\text{LaCoO}_3$  catalyst in lignin catalytic wet oxidation to aromatic aldehydes process. *Energy & Fuels.* 2009. V. 23. P. 19–24.
24. Deng H., Lin L., Liu S. Catalysis of Cu-doped Co-based perovskite-type oxide in wet oxidation of lignin to produce aromatic aldehydes. *Energy & Fuels.* 2010. V. 24. P. 4797–4802.
25. Royer S., Levasseur B., Alamdari H., Barbier J., Duprez D., Kaliaguine S. Mechanism of stearic acid oxidation over nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$  (A' = Sr, Ce; B = Co, Mn): The role of oxygen mobility. *Appl. Catal. B.* 2008. V. 80. P. 51–61.
26. Resini C., Catania F., Berardinelli S., Paladino O., Busca G. Catalytic wet oxidation of phenol over lanthanum strontium manganite. *Appl. Catal. B.* 2008. V. 84. P. 678–683.
27. Gao P., Li N., Wang A., Wang X., Zhang T. Perovskite  $\text{LaMnO}_3$  hollow nanospheres: The synthesis and the application in catalytic wet air oxidation of phenol. *Mater. Lett.* 2013. V. 92. P. 173–176.
28. Keating E.J., Brown R.A., Greenberg E.S. Phenolic problems solved with hydrogen peroxide oxidation. *Ind. Water Eng.* 1978. V. 15. P. 22–27.
29. Sannino D., Vaiano V., Ciambelli P., Isupova L. A. Structured catalysts for photo-Fenton oxidation of acetic acid. *Catal. Today.* 2011. V. 161. P. 255–259.
30. Sotelo J.L., Ovejero G., Martínez F., Melero J.A., Milieni A. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a  $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  perovskite catalyst. *Appl. Catal. B.* 2004. V. 47. P. 281–294.
31. Faye J. E., Gue'lou J., Barrault J., Tatibouët J. M., Valange S.  $\text{LaFeO}_3$  perovskite as new and performant catalyst for the wet peroxide oxidation of organic pollutants in ambient conditions. *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 1211–1219.
32. Moudler J., Stickle W., Sobol P., Bomben K. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, 1992.
33. Scofield J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, v.8: p.129–137.
34. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. Москва: Мир, 1964. E.B. Sendel, Colorimetric determination of traces of metals, Interscience publishers, INC, New York, 1959.

35. Сычев А.Я., Исак В.Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и окисления органических субстратов. *Успехи химии*. 1995. Т. 64. N. 12. P. 1183-1209.
36. Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S. Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Top. Catal.* 2006. V. 40. P. 366-374.
37. Taran O.P., Yashnik S.A., Ayusheev A.B., Piskun A.S., Prihod'ko R.V., Ismagilov Z.R., Goncharuk V.V., Parmon V.N. Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant. *Appl. Catal. B*. 2013. V. 140-141. P. 506-515.
38. Sheldon R.A., Wallau M., Arends I.W.C.E., Schuchardt U. Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidation: Philosophers' stones of Trojan horses? *Acc.Chem.Res.* 1998. V. 31. P. 485-493.
39. Sanderson W.R. Cleaner industrial processes using hydrogen peroxide. *Pure and Appl. Chem.* 2000. V. 72. P.1289-1304.
40. Lee S., Mettlach N., Nguen N., Sun Y., White J. Copper oxide reduction through vacuum annealing. *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 206. P. 102-109.
41. Van der Heide P.A. Systematic X-ray photoelectron spectroscopic study of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>-based perovskite-type oxides. *Surface and Interface Analysis*. 2002. V. 33. P. 414-425.
42. Platzman I., Brener R., Haick H., Tannenbaum R. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V.112. P.1101-1108.
43. Milt V.G., Spretz R., Ulla M.A., Lombardo E.A., Garcia Fierro J.L. The nature of active sites for the oxidation of methane on La-based perovskites. *Catal. Lett.* 1996. V.42. P.57-63.
44. Kuhn J.N., Ozkan U.S. Surface properties of Sr- and Co-doped LaFeO<sub>3</sub>. *J. Catal.* 2008. V. 253. P.200-211.
45. Hueso J.L., Caballero A., Ocana M., Gonzalez-Elipse A.R. Reactivity of lanthanum substituted cobaltites toward carbon particles. *J. Catalysis*. 2008. V. 257. P. 334-344.

**Perovskite-like catalysts**  
 **$\text{LaBO}_3$  (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni)**  
**for wet peroxide oxidation of phenol**

**Oksana P. Taran<sup>a,b</sup>,**  
**Artemy B. Ayusheev<sup>a</sup>, Olga L. Ogorodnikova<sup>a</sup>,**  
**Igor P. Prosvirin<sup>a</sup> and Lyubov A. Isupova<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences,  
5 Lavrentieva, Novosibirsk, 630090 Russia*

*<sup>b</sup>Novosibirsk State Technical University,  
20 K. Marx, Novosibirsk, 630092 Russia*

---

*The catalytic behavior of perovskite-like oxides  $\text{LaBO}_3$  (B = Cu, Fe, Co, Ni, Mn) prepared by Pecini method were examined in wet peroxide oxidation of phenol as a model organic substrate. The study showed the activity of only  $\text{LaCuO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  perovskite-like catalysts, Cu-containing catalysts being more active, though Fe-containing being more stable. The leaching test proved heterogeneous nature of the catalyst action. Long-term experiments revealed the acceptable stability of the  $\text{LaFeO}_3$  catalyst. XRD studies of the spent samples demonstrated stability of the perovskite-like structure of the catalysts during the reaction. The assumption about the nature of the active sites and the possible mechanism of the reaction was proposed based on of the XPS study.*

*Keywords: Catalysts, Wet peroxide oxidation, Perovskite-like oxides, Phenol,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCuO}_3$ .*

---