

УДК 542.973

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПОМОЩИ ЭВМ МЕТОДАМИ РАСПОЗНАВАНИЯ ОБРАЗОВ

Иоффе И. И., Добротворский А. М., Белозерских Е. А.

Изложены основы применения методов прогнозирования каталитической активности одно- и многокомпонентных гетерогенных катализаторов и анализа механизма гетерогенно-каталитических реакций, основанных на теории распознавания образов и применении ЭВМ. Рассмотрены состояние вопроса и примеры использования указанной методики для прогнозирования катализаторов ряда реакций.

Библиография — 53 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	402
II. Основы методов распознавания образов	404
III. Прогнозирование однокомпонентного катализатора или промотора	408
IV. Прогнозирование многокомпонентных катализаторов	411
V. Анализ механизмов каталитического действия (обратная задача распознавания)	417
VI. Перспективы развития метода	421

I. ВВЕДЕНИЕ

Задачу прогнозирования катализаторов¹ следует четко отграничить от задачи поиска принципиально новых видов катализаторов или подбора катализаторов для неизвестных, совершенно новых классов реакций. Под прогнозированием катализаторов следует понимать априорный поиск подходящих катализаторов для ускорения реакций известных классов на основе современных знаний о круге веществ, являющихся потенциальными катализаторами, и общих представлений о механизмах их действия. Наряду с эффективным химическим составом промышленный катализатор должен обладать необходимыми параметрами проницаемости (пористости): прочности, геометрических размеров и т. п. Мы будем в данном обзоре обсуждать только проблемы прогнозирования химического состава катализатора, однако приводимые алгоритмы распознавания образов с успехом могут применяться и для прогнозирования физических параметров катализаторов.

Существующий уровень науки о катализе и более чем столетний опыт в этой области позволяют утверждать, что практически всегда можно указать на вещества, которые могут катализировать ту или иную реакцию, в том числе и новую, но относящуюся к известным классам химических превращений, например, к гидрированию, окислению, конденсации и т. п. Однако такого типа прогнозы не позволяют судить о величинах производительности или избирательности катализатора — параметрах, наиболее важных при промышленном осуществлении каталитических процессов. При этом следует иметь в виду, что для крупнотоннажных производств эффективным оказывается достижение даже незначительного различия в указанных показателях между уже существующими и искомыми катализаторами.

На основе современных научных представлений о катализе, таких как связь каталитического действия с кислотно-основными свойствами поверхности [1, 2], энергетикой межатомных связей решетки [3, 4],

¹ Здесь и далее для краткости под словом катализаторы будут подразумеваться гетерогенные катализаторы.

энергией стабилизации кристаллического поля [5], геометрическими параметрами решетки и т. п., можно построить достаточно обоснованную логическую схему подбора активных катализаторов для заданной реакции [6—8]. При всех безусловных достоинствах такой схемы и целесообразности ее использования в ходе исследований, она не позволяет прогнозировать количественные значения выходных параметров (активности, селективности и т. п.) искомых катализаторов.

В настоящее время может идти речь о трех потенциальных направлениях прогнозирования катализаторов: 1) теоретическое, базирующееся на теории строения химических соединений и квантовой химии; 2) полуэмпирическое, на основе корреляционных методов; 3) математико-эвристическое, использующее методы и алгоритмы математической теории распознавания образов.

Первое направление, несмотря на то, что квантовая химия гетерогенного катализа в последние годы достигла значительного развития [9—11], не может сегодня претендовать на успешное прогнозирование выходных параметров катализаторов на количественном уровне. Однако, как будет видно из дальнейшего, теоретические предпосылки, особенно квантовохимические, играют важную роль в методах машинного прогнозирования катализаторов.

Второе направление фактически сводится к различным вариантам использования принципа линейных соотношений свободных энергий (ЛССЭ), таким как принцип энергетического соответствия Баландина, соотношения Бренстеда, Гаммета—Тафта, Воеводского—Семенова. Численные расчеты по этим соотношениям возможны только с использованием эмпирических коэффициентов, пригодных лишь для однотипных катализаторов применительно к одной реакции или в случае группы гомологов для одного катализатора в одной реакции. Данные методы не могут быть использованы для прогноза многокомпонентных катализаторов и (кроме недостаточно точного метода Баландина) не указывают экстремальных значений коррелирующих величин. Однако исследования в этом направлении продолжают. Так, эмпирические корреляционные уравнения выведены для гидрогенолиза этана и спиртов [12, 13] и дегидрохлорирования хлорэтанов на сульфатах [14]. Подробнее этот вопрос разобран в монографии [9].

В отличие от методов ЛССЭ методы распознавания образов не связаны требованиями использования только катализаторов — или реакций-аналогов; хотя применительно к задачам структура — свойство математические методы распознавания образов можно рассматривать как методы раскрытия многомерных и многоуровневых корреляций, от классических методов корреляционного анализа они отличаются способностью выявлять опосредованные связи десятков и более свойств исследуемых объектов, использованием качественных признаков объектов, учетом комбинаций признаков. Эта особенность методов распознавания образов уже способствовала их применению к решению таких задач химии, как определение структуры молекул по спектрам, прогнозирование свойств неорганических соединений и предсказание биологической активности органических веществ [15—17].

Важнейшей особенностью методов распознавания образов применительно к проблеме катализа является использование в качестве базы для прогнозов накопленного громадного экспериментального материала по катализаторам, систематизированного в справочнике [18] и разработанного по сотням других изданий. Весьма разнородный по степени точности и надежности этот материал, к тому же засоренный ложными данными, обусловленными патентными соображениями, не пригоден для использования в других методах, кроме статистических машинных методов обработки информации, которыми по своей сути являются методы распознавания образов.

Применение методов распознавания образов для прогнозирования катализаторов облегчается ситуацией, определяющей требования к надежности прогнозов, которые в других областях применения этих

методов весьма высоки. Так, в радиолокации, медицине, поисковой геологии вероятность правильного предсказания должна составлять 99,5% и выше. Иное положение в интересующем нас случае. Экономическая эффективность прогнозов при подборе катализаторов определяется уменьшением объема и длительности экспериментальных исследований и повышением вероятности нахождения оптимального катализатора. Поскольку в любом случае экспериментальная проверка прогноза необходима, то ясно, что ошибка в прогнозе не носит «катастрофического» характера. Опыт работы по подбору катализаторов обычными полумпирическими методами показывает, что количественный прогноз с вероятностью правильного ответа $\sim 80\text{--}85\%$ уже экономически целесообразен.

О большей перспективности применения методики распознавания образов к проблеме прогнозирования катализаторов свидетельствует оценка их эффективности [19, 20]. За последние годы методы распознавания образов и родственные им методы математической статистики были использованы в ряде работ. Так, в работах [21—24], подробно рассматриваемых далее, алгоритмы распознавания образов применялись для прогнозирования катализаторов гидрирования и синтеза тиафена. В [25, 26] методом факторного анализа осуществлен прогноз катализаторов электрохимических процессов. В настоящем обзоре рассмотрены также новые результаты, полученные его авторами с момента выхода монографии [9] и опубликованные не в полном объеме [27—29].

Сущность методов распознавания сводится к поэтапному установлению взаимосвязи между параметрами твердого вещества, характеризующими его как катализатор, и присущими ему физико-химическими свойствами. В качестве таких параметров принимаются, в зависимости от технико-экономических требований, либо производительность катализатора по целевому продукту, т. е. его активность, либо селективность катализируемой им реакции (процесса). Последняя величина определяется как процентное отношение количества получаемого целевого продукта к теоретически возможному (в нефтехимии — потенциалу) и соответствует избирательности действия катализатора. В частных случаях возможны и другие критерии подбора, например, длительность работы катализатора, его термостабильность и т. п.

Поскольку в алгоритмах распознавания предусмотрены операции ранжирования свойств по степени их влияния на целевые параметры катализаторов, то, используя их, можно с успехом решать обратную задачу распознавания, которая сводится к установлению наиболее «влиятельных» физико-химических свойств катализаторов и реагирующих веществ, которые способствуют быстрому и селективному протеканию данной реакции. Результаты решения такого типа задач дают основания для раскрытия механизма каталитического действия. Ценность такого метода анализа механизмов катализа, как и в случае прогнозирования, заключается в возможности использовать большой и не всегда достаточно точный экспериментальный материал, надежность выводов из которого обеспечивается методами статистической обработки, заложенными в алгоритмы распознавания образов.

II. ОСНОВЫ МЕТОДОВ РАСПОЗНАВАНИЯ ОБРАЗОВ

Теория распознавания образов является одним из разделов кибернетики. Математические основы разработанных в ней методов подробно изложены в ряде монографий [30—32]. В настоящем разделе мы дадим лишь краткое описание тех из них, которые нашли применение в химии для прогнозирования свойств веществ.

Решение задачи распознавания базируется на исходном эмпирическом материале, называемом «обучающей выборкой». В применении к рассматриваемой проблеме «обучение» сводится к такой «настройке» специально разработанных алгоритмов, после которой ЭВМ становится способной по структуре объекта определять интересующее исследовате-

ля свойство. При этом под структурой понимается набор первичных свойств объекта — признаков. В процессе обучения ведется разделение объектов на классы по значению прогнозируемого свойства. Отнесение не входящего в обучающую выборку объекта по его признакам к одному из этих классов и является решением задачи распознавания образов.

Существующие алгоритмы распознавания можно поделить на «детерминистские» и «статистические». К первым относятся алгоритмы, базирующиеся на геометрических представлениях, и алгоритмы перцептрона, разработанные как модель восприятия образов человеком [33]. Ко вторым относятся алгоритмы стохастической аппроксимации и алгоритмы, основанные на принципах статистических решений. Особую группу, которую начали разрабатывать недавно, составляют так называемые синтаксические алгоритмы [34]. В настоящее время применительно к химическим задачам используются только алгоритмы детерминистской группы. Целесообразность использования других типов алгоритмов для решения рассматриваемой проблемы будет обсуждена ниже.

Рассмотрим несколько подробнее геометрическую трактовку задачи распознавания. В этой трактовке сумму признаков распознаваемых объектов можно рассматривать как гиперпространство с координатными осями, соответствующими каждому признаку. В таком пространстве каждый объект является точкой, координаты которой отвечают количественным значениям признаков. Допустимо также введение координат, соответствующих качественным признакам. Для этого необходимо пронумеровать совокупность возможных реализаций и условиться считать номер значением координаты признака. Поскольку границы и изменения значений характеристик веществ, используемых в качестве признаков, всегда известны, целесообразно перейти к системе безразмерных единиц — таких по величине, чтобы все возможные объекты лежали внутри единичного куба в пространстве признаков.

При решении задач, связанных с прогнозированием свойств веществ, естественной и оправданной совокупностью наших знаний о химической природе объектов является гипотеза о том, что объекты, близкие друг к другу (в смысле евклидова расстояния в пространстве признаков), имеют близкие прогнозируемые свойства. Эта гипотеза лежит в основе применения к решению рассматриваемой задачи алгоритмов, базирующихся на геометрических представлениях. Геометрической трактовке соответствуют уже апробированные в задачах прогнозирования катализаторов алгоритмы потенциальных функций, бинарного и кусочно-линейного классификаторов.

Простейший из этих алгоритмов — бинарный линейный классификатор. Его действие сводится к поиску гиперплоскости, которая определяет разделение объектов на два класса (так называемая задача дихотомии). Для осуществления поиска удобно, чтобы искомая плоскость проходила через начало координат. Это достигается введением вспомогательной $(N+1)$ -й координаты (N — число рассматриваемых признаков), значение которой полагается равным для всех объектов (рис. 1). В таком пространстве любая разделяющая плоскость однозначно определяется единичным вектором нормали \mathbf{W} , который называется весовым. Нахождение вектора \mathbf{W} — итеративный процесс, в ходе которого последовательно проверяется размещение объектов обучающей выборки относительно произвольно выбранной исходной плоскости. Если очередной объект с радиус-вектором \mathbf{R}_k классифицируется неверно, то положение плоскости в пространстве коррелируется, при этом новый вектор ищется в виде линейной комбинации:

$$\mathbf{W}' = c_1 \mathbf{W} + c_2 \mathbf{R}_k$$

Коэффициенты c_1 и c_2 определяются из условия нормировки весового вектора и соотношения:

$$\mathbf{W}' \cdot \mathbf{R}_k = -\mathbf{W} \cdot \mathbf{R}_k$$

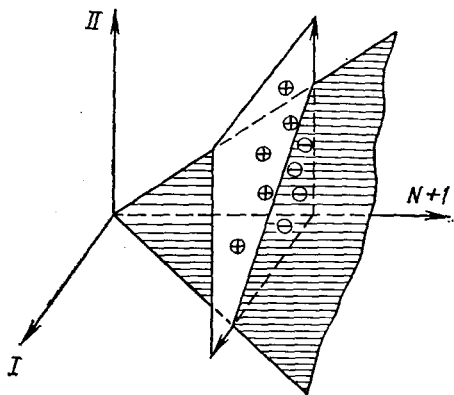


Рис. 1

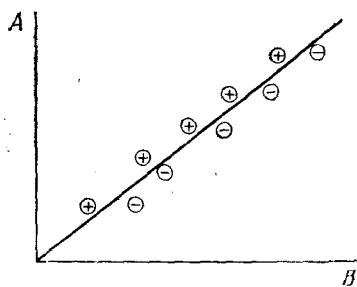


Рис. 2

Рис. 1. Разделяющая плоскость в пространстве признаков, дополненном вспомогательной координатой

Рис. 2. Пример линейно разделяемого множества объектов в пространстве коррелирующих признаков A и B

Если это условие выполнено, то по отношению к новой плоскости k -й объект будет находиться уже с той стороны, которая соответствует его классу, и на том же расстоянии, что и до исходной плоскости. Как можно показать [35], в случае существования разделяющей плоскости, т. е. если классы линейно разделимы, описанный итеративный процесс всегда сходится.

К сожалению, линейная разделимость объектов на классы реализуется лишь в редких случаях. Чаще границы классов имеют более сложное строение. В таких ситуациях простой линейный классификатор оказывается неприменимым. Частично этот недостаток алгоритма удается преодолеть, перейдя от разделяющей плоскости к пластине конечной толщины и считая, что объекты, попавшие внутрь нее, не поддаются классификации. Толщина разделяющей пластины называется порогом, а сам алгоритм — линейным классификатором с ненулевым порогом [15].

Еще более гибким является кусочно-линейный классификатор, представляющий собой такое обобщение линейного классификатора, в котором разделяющая поверхность образуется набором плоскостей. В этом алгоритме коррекция положения плоскостей производится в том случае, когда по отношению к большинству из них очередной объект классифицируется неверно [35].

Линейные классификаторы нашли широкое применение и, несмотря на простоту, оказались весьма эффективными для решения целого ряда задач распознавания, в том числе в химии [15]. К алгоритмам этого типа, как можно показать [35], сводится большое число более сложных бинарных классификаторов, в которых разделяющие поверхности не являются линейными, а задаются другими функциями. В случае использования любого из перечисленных алгоритмов, разбиение объектов на три и более классов достигается последовательной дихотомией, т. е. многократным их применением к уже выделенным классам.

Другим используемым в теории распознавания образов подходом, основанным на геометрических представлениях, является метод потенциальных функций, сущность которого сводится к следующему. Вводится понятие потенциала k -го объекта в пространстве признаков — $u(|\mathbf{R} - \mathbf{R}_k|)$ и потенциала α -го класса объектов:

$$U_{\alpha}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{k \in \alpha} u(|\mathbf{R} - \mathbf{R}_k|)$$

где N_{α} — число объектов в классе. Границей между двумя классами (α и β) считается поверхность, на которой выполняется условие равен-

ства потенциалов:

$$U_{\alpha}(\mathbf{R}) = U_{\beta}(\mathbf{R})$$

В качестве $u(x)$ удобно использовать непрерывные монотонно убывающие функции, имеющие конечное значение при $x=0$, например, функцию:

$$u(R) = 1 - (a + bR^2)^{-1}, \quad a > 0$$

Так же, как и в случае бинарных классификаторов, для разбиения объектов на большое число классов с помощью метода потенциальных функций целесообразнее всего использовать последовательную дихотомию. Принадлежность одному из двух классов при этом на каждом шаге будет определяться знаком разности потенциалов $U_{\alpha} - U_{\beta}$. Подробнее применение алгоритма потенциальных функций рассмотрено в монографиях [9, 36].

Не вдаваясь подробно в принципы теории перцептрона (см. например, [30, 33]), для нашего случая его методику можно сформулировать как разделение объектов на классы, исходя из свойственных каждому классу сочетаний значений признаков. Для задач прогнозирования катализаторов и аналогичных более подходящими, чем классический перцептрон, являются алгоритмы и программы на базе логических функций [37]. Преимущество такого подхода заключено в возможности различения классов, образующих взаимопроницаемую систему типа «вода в губке». Его принципы использованы для прогнозирования катализаторов в программе «Прогноз-73» [9], алгоритм которой сводится к следующему. Значения всех свойств катализаторов разбиваются на интервалы. Число признаков полагается равным суммарному числу интервалов и считается, что каждый из признаков может принимать значения 1 или 0, характеризующие соответственно попадание или непопадание свойства в данный интервал. Таким образом, каждому катализатору сопоставляется некоторый булевский (логический) вектор. Далее производится построение распознающих конъюнкций, т. е. булевских векторов, почленное логическое произведение которых с любым вектором из класса эффективных катализаторов равно ему самому, а с векторами других классов — нулевому вектору. С помощью распознающих конъюнкций используемый катализатор относят к одному из классов.

Описанные в настоящем разделе алгоритмы распознавания далеко не исчерпывают огромного многообразия подходов к решению задач в этой бурно развивающейся области прикладной математики. Вместе с тем, они дают представление об одном из важных способов «узнавания», т. е. отнесения неизвестного объекта к одному из классов. Он заключается в предварительном обучении (другими словами, настройке) алгоритма по имеющейся выборке уже расклассифицированных объектов. Как правило, алгоритмы распознавания не удается настроить идеально. В связи с этим вводится понятие классифицирующей способности алгоритма $\alpha_{кл}$, которая определяется как отношение числа правильно разделенных на классы объектов к их полному количеству в обучающей выборке². Следующий этап решения задачи — применение настроенного алгоритма к неисследованным объектам. Отношение числа объектов, для которых при последующей проверке отнесение к классам подтвердилось, к общему числу объектов, подвергшихся испытанию, называют прогнозирующей способностью алгоритма $\alpha_{пр}$.

Рассчитанные указанным способом коэффициенты $\alpha_{кл}$ и $\alpha_{пр}$ следует рассматривать как случайные величины, зависящие от объема выборки и ее состава. Удовлетворительные оценки для истинных значений классифицирующей и прогнозирующей способностей могут быть получены, если выборки достаточно представительны. Важной характеристикой, определяющей представительность выборки, является соотношение между ее объемом и числом признаков, по которым проводится рас-

² Для того чтобы вычислить значение $\alpha_{кл}$, необходимо, вообще говоря, выполнить прогноз для каждого из объектов обучающей выборки с помощью алгоритма распознавания, обученного на остальных $N-1$ объектах.

познавание. Считается, что для успешного проведения прогнозов параметр λ , равный отношению объема выборки к числу признаков, который мы будем называть относительным объемом выборки, должен быть достаточно большим ($\lambda > 2$). Есть, однако, указания на то, что решение ряда прикладных задач может быть вполне эффективным и при меньших значениях λ [38].

Следует отметить, что вопросы, связанные с более глубоким статистическим анализом результатов распознавания, не получили еще широкого освещения в литературе и выходят за рамки данного обзора.

III. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЛИ ПРОМОТОРА

Наиболее простая задача, решаемая методами теории распознавания образов,— прогнозирование однокомпонентных катализаторов. Подбор нового катализатора (металла, окисла и т. д.) в этом случае может быть осуществлен на основе совместного анализа имеющихся экспериментальных данных по активности и селективности и (рассматриваемых в качестве признаков) физических и химических характеристик индивидуальных веществ. Аналогичным образом может быть осуществлен подбор промотора или какой-либо другой модифицирующей добавки к уже существующему катализатору.

В настоящее время накоплена и обобщена в справочной литературе обширная информация о кристаллической и электронной структуре, физических и физико-химических свойствах твердых веществ стехиометрического состава. Это позволяет выбрать в качестве признаков надежных установленных, определенных одинаковыми методами и в идентичных условиях характеристики однокомпонентных катализаторов. Естественнее всего для этой цели использовать те свойства, связь которых со способностью твердых веществ ускорять химические реакции известна из существующих теорий катализа или установлена опытным путем. Ряд из них уже упоминался в главе II в связи с применением простых корреляционных зависимостей к прогнозированию катализаторов. Некоторые из наиболее широко известных данных о зависимости каталитической активности вещества от его физических характеристик приведены в работах [6, 18].

В качестве признаков помимо экспериментальных данных можно использовать параметры электронной структуры твердых тел, рассчитанные методами квантовой механики или квантовой химии, а также различные комбинации физических характеристик. Очевидно, что некоторые из свойств твердых веществ в силу их родственной природы могут коррелировать друг с другом или даже оказаться связанными между собой функциональной зависимостью. Примеры такой взаимосвязанности дают парамагнетизм и низкотемпературная теплоемкость металлов, ширина запрещенной зоны и наличие окраски у окислов и другие свойства. При выборе системы признаков целесообразно учитывать это обстоятельство, отбирая по возможности независимые характеристики веществ. Отсев избыточных (в данном смысле) свойств можно привести и автоматически, используя алгоритмы математической статистики.

Следует отметить, однако, что проводя предварительный статистический анализ системы признаков, необходимо соблюдать определенную осторожность, поскольку в некоторых случаях исключение одного из ряда формально коррелирующих между собой свойств приводит к значительному снижению классифицирующей и прогнозирующей способности алгоритма. Такой случай проиллюстрирован на рис. 2, на котором показано множество объектов, линейно разделимое в пространстве двух сильно коррелирующих между собой признаков А и В. Если один из них отбросить, то расклассифицировать объекты с помощью бинарного линейного классификатора становится невозможно.

Еще с большей осторожностью (по аналогичной причине) следует проводить отсев признаков по принципу слабой их корреляции с целе-

вым свойством (активностью, селективностью и т. п.). Интуитивно ясно, однако, что какая-то часть признаков может не иметь существенной связи с каталитической активностью вещества в той или иной реакции. Исключить такие свойства, сократив тем самым размерность пространства распознавания, удастся на этапе обучения алгоритма. Для этой цели вводится понятие «влиятельности» признака. Для бинарных классификаторов в качестве влияния удобно использовать значение отношения

$$\beta_i = [\alpha_{кл} - \tilde{\alpha}_{кл}(i)]/\alpha_{кл}$$

где $\tilde{\alpha}_{кл}(i)$ — классифицирующая способность алгоритма в пространстве, из которого исключен i -й признак. Если влияние признака мала, т. е. если в его отсутствие классифицирующая способность изменяется мало, то он может быть исключен из системы.

Проверка методов распознавания для прогнозирования катализаторов первоначально была проведена в работе [39] на примере реакции окисления СО на окислах металлов по литературным материалам, собранным Крыловым [40]. В качестве обучающей выборки были взяты 26 окислов: MoO_2 , CoO , Co_3O_4 , MnO , CdO , Ag_2O , NiO , CuO , SnO_2 , Cu_2O , Co_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CeO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , HgO , WO_3 , ThO_2 , BeO , GeO , Al_2O_3 , SiO_2 . В качестве признаков были выбраны 20 физических свойств катализаторов, табулированных в литературе. Все катализаторы были разбиты на три класса: хорошие, средние и плохие — на основе значений их каталитической активности, приведенных в работе [40]. По программе потенциальных функций методов последовательной дихотомии правильность прогноза для выводимых из выборки окислов составила 84% [41]. При этом методами, которые будут изложены далее, было установлено, что на активность влияют только восемь признаков из 20. Был сделан прогноз относительно каталитической активности ряда неисследованных окислов в реакции окисления СО. В отношении HfO_2 прогноз был экспериментально подтвержден [42].

В подборе промотора для катализатора реакции образования низкомолекулярных ароматических углеводородов из парафинов средней молекулярной массы (на примере додекана) в качестве обучающей выборки были взяты окислы V_2O_5 , MoO_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , CaO , Bi_2O_3 , K_2O , исследованные в предварительных опытах [29]. В качестве распознаваемых объектов были выбраны окислы CoO , Mn_2O_3 , CuO , Ag_2O , NiO , PdO , La_2O_3 , ZrO_2 , WO_3 .

Из первоначального перечня из двенадцати свойств было выявлено пять влиятельных, приведенных в табл. 1. Распознавание велось по программе «Прогноз-73» по двухклассной системе. Достоверность прогноза была проверена экспериментально и подтвердила расчеты, предсказывающие наиболее высокую активность у окислов ZrO_2 , Mn_2O_3 , WO_3 .

В работе [43] на основе анализа свойств обучающей выборки металлических промоторов, состоящей из металлов VI и VII групп, запрогнозирован новый активный промотор к никелевому катализатору гидрирования непредельных соединений — ниобий. Расчет велся по программе потенциальных функций по трехклассной системе последовательной дихотомией.

Для реакции окисления фурфурола в малеиновый ангидрид проведено прогнозирование промоторов многокомпонентного ванадий-молибденового катализатора [44]. Эксперименты по прогнозированию ставились следующим образом: из 19 проверенных экспериментально промоторов 17 использовались для обучения ЭВМ, а для двух, не использованных в обучении, прогнозировалась селективность реакции по изменению величины выхода побочных продуктов полного окисления. Был применен алгоритм, позволяющий прогнозировать численную величину искомого параметра, в данном случае — селективности реакции. Алгоритм, подробно описанный в [44], сводится к восстановлению вида функции, выражающей зависимость селективности реакции от физико-химических

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства промотирующих окислов [29]

Окислы	$Z(I+a)$	μ	r_M (Å)	r_K (Å)	n
V ₂ O ₅	52,20	+128,00	0,91	0,80	0
MoO ₃	51,72	+3,00	0,91	0,81	0
CeO ₂	28,64	+26,00	0,94	0,99	0
K ₂ O	2,74	-29,00	1,39	1,08	0
CaO	9,60	-15,00	1,06	1,03	0
Bi ₂ O ₃	23,88	-83,00	1,025	0,915	2
Cr ₂ O ₃	28,59	+1 960,00	0,815	0,935	3
Ag ₂ O	8,23	-134,00	1,19	0,91	10
NiO	19,88	+660,00	0,875	0,95	6
CuO	20,00	+238,90	0,95	0,90	9
PbO	11,40	-42,00	1,11	0,935	2
Mn ₂ O ₃	29,64	+14 100,00	0,81	0,945	4
La ₂ O ₃	19,50	-78,00	1,04	0,99	0
ZrO ₂	30,16	-13,80	0,88	0,94	0
WO ₃	51,72	-15,80	0,91	0,82	0
CoO	18,58	+4 900,00	0,88	0,955	5

Обозначения: Z — валентность металла; I — ионизационный потенциал, эВ; a — средство к электрону, эВ; μ — магнитная восприимчивость, r_M — ионный радиус металла, r_K — ионный радиус кислорода, n — число валентных электронов, не участвующих в связи металл — кислород.

ТАБЛИЦА 2

Прогнозирование промотирующих свойств элементов,
вводимых в состав ванадий-молибденовых катализаторов
в виде окислов [44]

Элемент	$\Delta_{\text{эксп}}, \%$	$\Delta_{\text{прогн}}, \%$	Элемент	$\Delta_{\text{эксп}}, \%$	$\Delta_{\text{прогн}}, \%$
Mg	35	32	Ce	-15	-11
Ti	5	11	Pr	10	6
Fe	-10	-8	Nd	5	10
Co	20	14	Gd	3	13
Ni	20	17	Tb	-3	2
Cu	-10	-8	Ho	10	14
Y	35	24	Er	20	10
Ag	-10	-7	Yb	35	13
Cd	3	4	Tl	-3	-4
La	3	13			

Обозначения: экспериментальные — $\Delta_{\text{эксп}}$ и предсказанные — $\Delta_{\text{прогн}}$ значения изменения глубины окисления фурфурола по отношению к значениям, полученным для ванадий-молибденовой системы без промоторов.

свойств промоторов. Выбор эффективных признаков и их сочетаний производится алгоритмом типа приведенного в работе [37]. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, разработанный в [44] алгоритм обладает высокой прогнозирующей способностью. Из выбранных априори десяти свойств промоторов эффективными оказались четыре: расстояние между металлом и кислородом, разность электроотрицательностей и ширина запрещенной зоны в окисле и цветность окисла.

В работе [25] для распознавания и прогнозирования однокомпонентных металлических электродов-катализаторов в реакции электролитического выделения водорода использован алгоритм факторного анализа, основанный на использовании коэффициентов линейной корреляции выходного параметра Y (логарифма тока обмена) с выбранными априори признаками. Выходной параметр определяется из выражения

$$Y = \sum_{i=1}^N a_i \bar{x}_i$$

где \bar{x}_j — средние значения нормированного признака, a_j — коэффициент, определяемый методом наименьших квадратов. Аппаратом факторного анализа проводится ранжировка признаков [45], благодаря которой авторам [25] удалось из первоначальных семи признаков отобрать три; расчет по ним давал совпадение принадлежности к классу (при методе дихотомии) в 80% случаев. В работе [26] с помощью указанного алгоритма были пересчитаны данные работы [39] с несколько худшим результатом — узнавание составило 80% вместо 84%, что объясняется грубостью постулированной линейной зависимости целевого свойства от каждого из признаков. Результаты [25, 26] свидетельствуют о том, что алгоритмы факторного анализа могут быть полезны для распознавания и прогнозирования катализаторов, хотя они слабее и ограниченнее «чистых» алгоритмов распознавания.

IV. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Наиболее сложной и вместе с тем, вероятно, самой актуальной задачей является использование методов распознавания для прогнозирования многокомпонентных катализаторов на стадии подбора компонентов, т. е. когда нам, как правило, неизвестны истинные физико-химические свойства работающего катализатора. При таких обстоятельствах приходится исходить из свойств компонентов, применяемых для синтеза катализаторов. Для решения этой задачи намечается два пути: либо нахождение эффективных методов оценки физико-химических характеристик многокомпонентных твердых веществ и сведение задачи к использованию алгоритмов, пригодных для прогнозирования однокомпонентных катализаторов, либо построение многоуровневых эвристических программ, в которых программы распознавания используются в качестве подпрограмм [46].

В работах [21, 22] предлагается наиболее элементарный подход к решению задачи прогнозирования многокомпонентных катализаторов, основанный только на использовании данных об их химическом составе. В общих чертах алгоритм решения задачи сводится к следующему. Выбирается два противоположных класса катализаторов — класс, катализирующий прогнозируемое превращение, и альтернативный, катализирующий реакцию с противоположным механизмом. Задача распознавания классов решается как геометрическая. Массив исходных данных обучающей выборки представляет собою матрицу размерности $(M \cdot N)$, где M — число объектов, N — число признаков, построенных из нулей и единиц; в строке, соответствующей описанию объекта, значение 1 соответствует наличию в нем того или иного элемента. Выбираются эталоны классов, которые представляют собою как бы «центры тяжести» классов в N -мерном пространстве признаков. Объект считается принадлежащим к некоторому классу, если евклидово расстояние от него до эталона этого класса меньше, чем до эталона другого класса. Чем ближе прогнозируемый объект к эталону нужного класса и дальше от альтернативного, тем он перспективнее. Показана линейная зависимость между активностью прогнозируемых катализаторов и степенью их перспективности, а также высокая ($>90\%$) вероятность правильной оценки активности (селективности) катализаторов.

Очевидный недостаток такого подхода — ограничение возможных новых вариаций катализатора только его поэлементным составом, включенным в обучающую выборку.

Более последовательный подход к прогнозированию многокомпонентных катализаторов связан с предварительной оценкой их физико-химических характеристик по соответствующим данным, относящимся к компонентам. Подобная задача не является необычной для химии твердого тела. Известны различные способы ее решения [47—49]. Все они основаны на применении интерполяционных соотношений, в которых в той или иной форме используется усреднение свойств компонентов.

Существующие теории электронной структуры неупорядоченных твердых тел также прибегают к этому приему, хотя зачастую и в весьма завуалированной форме [50].

Следует отметить, что использование в качестве признаков величин, рассчитанных с помощью интерполяционных соотношений, имеет два серьезных преимущества. Одно из них, на что уже было указано, заключается в возможности использования для прогнозирования всего арсенала средств, который применялся для однокомпонентных катализаторов. Другое связано с заманчивой возможностью прогнозировать свойства сложных по составу катализаторов по результатам исследования каталитических свойств индивидуальных металлов, окислов и т. д.

Простейший способ усреднения — усреднение по мольным долям. При всей грубости такого усреднения оно, как показал опыт, все же оказывается полезным для грубых прогнозов. Такой способ был применен в [29] для прогнозирования активности смешанных окисных катализаторов ароматизации низших парафинов как первый этап подбора катализатора процесса получения «низшей ароматики» из парафинов средней молекулярной массы, описанного выше. Для установления корреляции между каталитической активностью смешанных окисных катализаторов и их электронными и структурными свойствами использовался метод потенциальных функций. Оценку каталитической активности проводили в зависимости от селективности (s) по суммарному выходу ароматических соединений на превращенное сырье для массива смешанных окисных катализаторов дегидроциклизации, описанных в литературе, по трехклассной системе:

$$\begin{aligned} \text{I класс «хороший»}: & 67 < s < 100 \\ \text{II класс — «средний»}: & 33 < s < 67 \\ \text{III класс — «плохой»}: & 0 < s < 33 \end{aligned}$$

Для учета влияния энергетики электронных вакансий на активных центрах и степени дефектности поверхности катализатора была рассчитана функция

$$Q = \frac{\sum v_i [Z_i (I_1 + a)_i]}{1 + \bar{\mu}}$$

где v_i — мольная доля компонента в смеси окислов, Z_i — валентность металла в i -м окисле, $(I_1 + a)$ — сумма первого ионизационного потенциала и сродства к электрону металла в i -м окисле. Величина, стоящая в числителе дроби, служит мерой кислотности катализатора. Параметр $\bar{\mu}$ — оцениваемое по балльной системе кристаллохимическое подобие компонентов смеси окислов, от которого зависит степень дефектности поверхности. В качестве второго признака было использовано усредненное значение магнитной восприимчивости $\bar{\chi}_m$.

Как видно из рис. 3, несмотря на грубость исходных положений, достигнуто хорошее разделение катализаторов по классам, даже в двумерном пространстве.

Были исследованы также некоторые другие реакции на смесевых окисных катализаторах, а именно, гидрирование соединений со сложноэфирной группой в спирты и процесс газофазной конверсии формальдегида с изобутиленом в изопрен [27]. Отсутствие методов строгого расчета характеристик электронной структуры смесевых твердофазных систем заставило применить приближенную аддитивную схему расчета свойств сложного катализатора, согласно которой, свойство X такого катализатора оценивается по соотношению $X = \sum_i x_i v_i$, где x_i — свойство чистого

i -го компонента; v_i — его мольная доля. Были выявлены следующие эффективные комбинации свойств катализаторов этих процессов. Для гидрирования сложных эфиров были выбраны факторы: $\sum_i (n_{d,f} + N_{d,f}) v_i$ ($n_{d,f}$ — число валентных d - и f -электронов, не участвующих в связи с

Рис. 3. Расположение катализаторов реакции ароматизации низших парафинов в пространстве признаков; 1 — хорошие катализаторы, 2 — средние, 3 — плохие

Рис. 4. Расположение катализаторов процессов гидрирования сложных эфиров (а) и конверсии формальдегида с изобутиленом в изопрен (б) в пространстве признаков; 1—3 — см. рис. 3

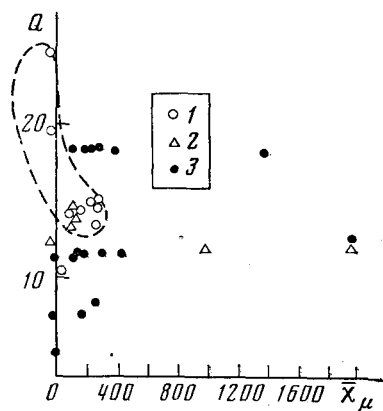


Рис. 3

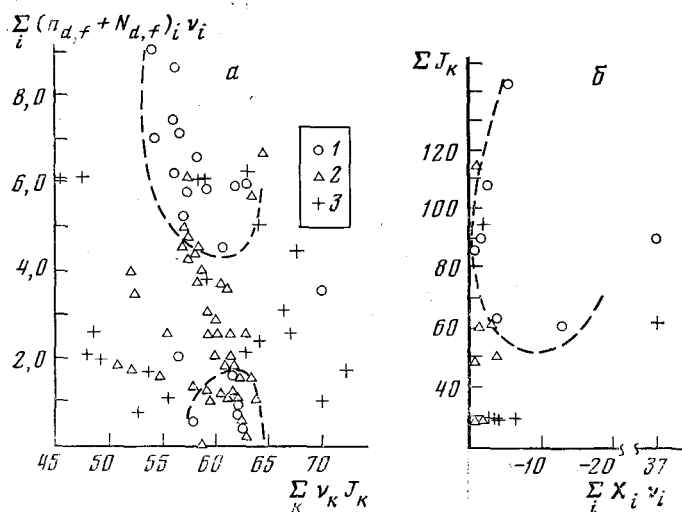


Рис. 4

кислородом; $N_{d,f}$ — число полностью занятых d - и f -оболочек атома металла) и $\sum_k J_k v_k$ — усредненная степень ионности связи; для конверсии формальдегида — усредненная магнитная восприимчивость $\sum \chi_i v_i$ и параметр $\sum_k J_k$ — сумма ионностей связей в активных компонентах.

Таким образом, для каждого из названных процессов эффективными оказались лишь два свойства, что позволило графически представить разделение классов в пространстве эффективных свойств (рис. 4). При этом разделение в основном достигается, хотя имеет место и некоторое смешение классов, что является следствием весьма приближенного характера аддитивной схемы расчета свойств.

Поскольку многие физические и химические свойства не аддитивны даже в системах, составленных из родственных по своей природе компонентов, использование операции усреднения накладывает определенные требования на выбор признаков, по которым производится распознавание. Наиболее удобно и оправданно, на наш взгляд, использование для этой цели микроскопических характеристик, т. е. атомных параметров. Усредненные значения атомных параметров, хотя и не имеют определенного физического смысла, в ряде случаев хорошо коррелируют со свойствами многокомпонентных систем. Так, усредненные значения потенциалов ионизации и сродства к электрону коррелируют с работой выхода сплавов, усредненные радиусы — с молярным объемом и т. д.

Усредненные атомные параметры использованы нами [28] в качестве признаков для прогнозирования катализаторов разложения перекиси водорода с помощью линейного бинарного классификатора с ненулевым порогом. Обучающая последовательность состояла из 93 сплавов серебра или золота с металлами VIII группы, данные по каталитической активности которых были заимствованы из обзора [51]. В результате было правильно классифицировано 85% катализаторов, что, по-видимому, является максимально достижимым значением при работе с этим алгоритмом. Прогноз проводился для 38 катализаторов. Прогнозирующая способность алгоритма оказалась несколько ниже классифицирующей и составила 80%.

Дальнейшее улучшение системы признаков связано с переходом от атомных к усредненным орбитальным характеристикам, соответствующим электронам валентных подоболочек атомов. Такими характеристиками являются квантовые числа, орбитальные ионизационные потенциалы, средние радиусы орбит и т. д. В качестве признаков можно применять также усредненные значения целых степеней некоторых из перечисленных характеристик. Этот прием, с одной стороны, придает большую гибкость процедуре обучения, так как можно показать [35], что использование подобных характеристик эквивалентно переходу от линейного классификатора к классификатору более высокого порядка. С другой стороны, использование усредненных степеней признаков, иными словами, моментов признаков, позволяет в определенной мере отклониться от чисто аддитивной схемы расчета оценки параметров многокомпонентного катализатора.

Общая формула, по которой производится расчет признаков будет, таким образом, иметь вид

$$X_{n\alpha} = \sum_i v_i \sum_j c_{ija} x_{ij}^n$$

где v_i — атомная доля i -го компонента в системе, j — номер валентной подоболочки, c_{ija} — весовой коэффициент, с помощью которого производится усреднение по орбиталям, α — индекс, характеризующий способ усреднения. Индекс α введен в связи с тем, что усреднение орбитальных параметров для атома каждого из компонентов может быть осуществлено разными способами. Во-первых, их можно усреднять по числу орбиталей в валентных подоболочках, во-вторых, по числу валентных электронов в подоболочках, т. е. по заселенностям и, наконец, по числу незаполненных (дырочных) состояний в подоболочках. Все эти приемы усреднения дают независимые между собой результаты, имеющие различный физический смысл.

Система, состоящая из 54 орбитальных признаков, была опробована авторами данного обзора на примере прогнозирования уже описанных выше катализаторов разложения перекиси водорода. Используя тот же алгоритм, удалось увеличить его классифицирующую способность до 94,5%, а прогнозирующую до 97,4%. В табл. 3 приведены значения наиболее влиятельных признаков для части классификационных объектов, а в табл. 4 — аналогичные данные, относящиеся к катализаторам, для которых проводился прогноз активности.

Использование в качестве признаков в алгоритмах распознавания орбитальных параметров в некотором смысле сближает статистические методы с методами квантовой механики и квантовой химии, поскольку те же параметры применяются для расчетов электронной структуры твердых тел. Возможны и последующие шаги в этом направлении. Так, можно было бы описать структуру многокомпонентных катализаторов в духе метода кластерных компонентов [48, 49], т. е. характеризовать ее набором фрагментов решетки — кластеров, которые соответствуют узлам разного типа. В таком представлении формула идеального бинарного кристалла с решеткой типа NaCl будет иметь вид: $[AB_s]_{\frac{1}{2}}[BA_s]_{\frac{1}{2}}$. Идеальному же раствору типа замещения с той же решеткой и тем же

ТАБЛИЦА 8

Результаты классификации, значения признаков и их влияние для биметаллических катализаторов разложения перекиси водорода

[M], ат. %	Активность, усл. ед.	Значения признаков				
		I (-0,387)	II (-0,375)	III (-0,349)	IV (-0,344)	V (+0,256)
Высокая активность						
15 Ir	2,971	64,319	7,998	488,54	524,41	0,470
11 Rh	2,371	63,317	7,920	504,85	540,84	0,364
11 Pt	2,114	62,770	7,895	498,89	533,15	0,200
25 Ru *	1,509	75,337	8,654	399,04	418,16	0,857
40 Os	1,486	63,728	7,970	379,28	423,74	1,091
40 Os *	1,463	76,221	8,705	376,20	399,04	0,750
25 Ru	1,386	62,908	7,917	466,26	506,97	0,857
Низкая активность						
95 Rh *	0,314	79,465	8,860	405,17	420,04	1,312
92 Rh	0,314	78,706	8,816	412,17	431,47	1,294
78 Rh *	0,286	79,957	8,891	407,92	424,24	1,217
33 Pd	0,171	71,038	8,322	498,14	531,76	0,500
33 Pt	0,100	70,969	8,382	460,96	491,02	0,500
Не классифицированы						
17 Ir *	1,900	82,878	9,100	410,02	425,93	0,501
25 Pt	0,200	68,237	8,220	475,02	506,83	0,400

Обозначения признаков: I — квадрат валентного орбитального потенциала ионизации (ВОПИ) нейтрального атома, усредненного по незанятым состояниям в валентных подоболочках; II — ВОПИ нейтрального атома, усредненный по незанятым состояниям в валентных подоболочках; III — квадрат ВОПИ положительно заряженного иона (+1), усредненного по числу атомных орбиталей в подоболочках; IV — квадрат ВОПИ положительно заряженного иона (+1), усредненного по числу валентных электронов в подоболочках; V — орбитальное квантовое число, усредненное по незанятым состояниям в валентных подоболочках. В скобках указана влияние признаков.

* Сплав Au—M, в остальных случаях Ag—M.

ТАБЛИЦА 4

Результаты прогноза биметаллических катализаторов разложения перекиси водорода

[M], ат. %	Значения признаков				
	I	II	III	IV	V
Высокая активность					
52 Ru *	70,710	8,386	372,06	391,6	1,219
56 Os *	69,448	8,312	296,15	318,84	1,254
29 Ir *	81,281	9,011	399,28	415,22	0,734
76 Ru	66,393	8,133	368,49	395,05	1,390
72 Os	65,355	8,071	283,56	311,20	1,367
32 Ir	68,491	8,280	457,27	491,29	0,780
12 Pt	63,161	7,918	497,33	531,49	0,214
Низкая активность					
75 Rh *	80,047	8,897	408,52	424,89	1,200
57 Rh	74,922	8,595	450,92	481,41	1,065
34 Pd	71,244	8,334	497,74	531,30	0,507
71 Pt	80,00	8,919	400,12	419,76	0,830

Неверный прогноз

14 Rh	64,539	7,991	501,40	537,31	0,438
-------	--------	-------	--------	--------	-------

Примечание: Признаки и их влияние те же, что в табл. 3.

* Сплав Au—M, в остальных случаях Ag—M.

содержанием компонентов будет соответствовать формула:

$$[AA_6]_{v_6^A} [AA_5B]_{v_5^A} [AA_4B_2]_{v_4^A} \dots [BB_6]_{v_6^B} [BB_5A]_{v_5^B} \dots$$

где v_i^A и v_i^B вычисляются в предположении о случайном заполнении узлов разными атомами. В качестве признаков многокомпонентной системы целесообразно использовать усредненные значения параметров электронной структуры кластеров, рассчитывая их методами квантовой химии. Усреднение по кластерным компонентам целого ряда характеристик электронной структуры — локальных плотностей состояний, их моментов, атомных вкладов в полную энергию и т. д. — имело бы при этом реальное физическое содержание, поскольку они уже в строгом смысле аддитивны.

При рассмотрении многокомпонентных катализаторов мы до сих пор подразумевали, что они представляют собой достаточно однородные твердые вещества, которые можно считать однофазными системами. На самом деле большая группа промышленных катализаторов представляет собой более сложные, как правило, многофазные системы. В первую очередь, это нанесенные катализаторы, состоящие из фазы активного металла и носителя. Прогнозирование каталитических свойств в данном случае также может быть осуществлено на основе описанных в настоящем разделе методик. Для этого необходимо лишь рассмотреть объединенное пространство признаков, включающее свойства носителя и нанесенной фазы. Свойства же каждой из фаз можно оценивать, используя прием усреднения.

Как указывалось выше, другим, кроме усреднения, подходом к решению задачи прогнозирования многокомпонентных катализаторов является построение многоуровневых эвристических программ [46]. В качестве таковой была испробована (на массиве катализаторов окисления 2,6-диметилпиридина в 2,6-пиридиндиальдегид) программа «Прогноз-76» [9, 22]. Суть алгоритма, положенного в основу программы, состоит в следующем. На первом этапе проводится разделение объектов обучающей выборки на классы на основе содержания входящих в них компонентов по программе «Прогноз-73». На втором этапе с помощью этой же программы выявляются влиятельные конъюнкции свойств компонентов, определяющих вхождение катализатора в класс А. При этом проводится различие между основными компонентами, присутствующими во всех катализаторах классов А, В и промоторами. На третьем этапе подбираются вещества, обладающие признаками, свойственными компонентам катализатора класса А. На последнем этапе проводится синтез катализатора, при котором компоненты с нужными признаками объединяются в катализатор в соответствии с оптимальными соотношениями, полученными на первом этапе решения.

Следует подчеркнуть, что разработку методов прогнозирования многокомпонентных катализаторов нельзя считать завершенной. Представляется перспективным апробировать упомянутые синтаксические алгоритмы, при помощи которых можно попытаться восстановить логику объединения компонентов с различными свойствами в единый сложный катализатор. В качестве исходных «слов» для построения грамматики такого рода синтаксических алгоритмов распознавания, видимо, можно использовать предложенную в работе [6] схему логических признаков хорошего катализатора, таких, как активность компонентов в побочных реакциях, тип адсорбции, влияние промоторов на геометрию кристаллической решетки катализатора и др. Однако в машинном варианте распознавания такая схема приобретает прогнозирующую способность за счет того, что за каждой логической единицей будут стоять количественные значения, получаемые из банка данных, а возможность перебора логических связей значительно возрастает.

V. АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ (ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА РАСПОЗНАВАНИЯ)

Методы распознавания образов являются не только способом прогнозирования и классификации катализаторов, но и действенным средством анализа механизмов каталитических реакций. Для этого используются так называемые «обратные задачи распознавания образов», цель которых — не прогнозирование новых катализаторов, а исследование и ранжирование свойств катализаторов, субстратов и продуктов по степени их влиятельности на скорость и избирательность соответствующих реакций. Выявление таких свойств и их полуколичественной связи с выходными параметрами реакции дает исследователю исходный материал для теоретических построений схем механизма каталитического действия твердого вещества и связи его со строением реагирующих и образующихся молекул. Полученные полуколичественные соотношения могут служить основой для вывода более строгих функциональных зависимостей. Данные для анализа механизмов каталитического действия непосредственно вытекают из методики решения задач прогнозирования и являются своего рода побочными результатами. Дело заключается в том, что во все алгоритмы распознавания так или иначе входит блок уменьшения размерности задачи, т. е. «отбраковки» несущественных признаков объектов, и проводится ранжирование признаков по степени влияния на выходные параметры объектов.

В ходе решения каталитических задач использовалось несколько алгоритмов минимизации числа признаков и их ранжирования. В методе потенциальных функций был применен простой алгоритм «скользящего узнавания». В этом случае распознавание проводится многократно. Из первоначального набора поочередно исключают один из признаков; если достоверность распознавания не изменяется или возрастает, то этот признак в дальнейших расчетах не участвует. Оставшиеся признаки (свойства) ранжируются по степени их влияния на повышение достоверности распознавания.

При решении задачи распознавания образов для катализаторов окисления СО в начале расчетов были взяты 26 свойств, приведенных в [39]. Однако с помощью алгоритма скользящего узнавания число признаков было уменьшено до восьми. Примечательно, что только у четырех из них методами корреляционного анализа была установлена вероятность взаимосвязи с каталитической активностью более 95%. Остальные же признаки в одиночку практически не коррелировали с каталитической активностью, что указывает на значение комбинаций свойств в появлении эффективного каталитического действия у твердых тел, а также на весьма ограниченные предсказательные возможности методов одно- или маломерных корреляций.

В программе «Прогноз-73» влиятельность признаков определяется по частоте их появления в распознающих конъюнкциях признаков. Данный алгоритм позволил уменьшить число влиятельных свойств молекул реагента и продукта от 46 до пяти-шести в задаче распознавания степени избирательности реакций окисления углеводородов на пятиокиси ванадия. Эта задача ставилась специально для выявления механизма окислительных превращений. В основу ее в качестве обучающей выборки положены данные работ [52, 53], в которых исследована избирательность реакции неполного окисления на пятиокиси ванадия более 50 углеводородов. Результаты распознавания приведены в табл. 5, данные которой свидетельствуют о высоком проценте правильного узнавания и, следовательно, о достоверности выводов, полученных путем анализа свойств молекул субстратов и продуктов, влияющих на избирательность реакции.

Перечислим выявленные свойства молекул реагентов катализаторов и промоторов, которые обуславливают высокую скорость и селективность реакции окисления. Для окисляемых углеводородов ими, в порядке уменьшения влиятельности, сказались: 1) потенциал ионизации, 2) чис-

**Результаты машинного распознавания селективности реакций окисления
на катализаторе V_2O_5 [41]**

№ п/п	Исходный продукт	Конечный продукт	Правильность ответа
Класс А (селективность выше 50%)			
1	о-Ксилол	Фталевый ангидрид	+
2	Нафталин	Фталевый ангидрид	+
3	Антрацен	Антрахинон	+
4	Толуол	Бензойная кислота	+
5	Бензол	Малеиновый ангидрид	+
Класс В (селективность ниже 50 и выше 10%)			
1	м-Ксилол	Малеиновый ангидрид	+
2	Пентан-1	Ацетальдегид	—
3	Пентан-2	Ацетальдегид	—
4	Бутадиен	Малеиновый ангидрид	+
5	Нафталин	1,4-Нафтилхинон	+
6	Антрацен	Фталевый ангидрид	+
7	п-Ксилол	Малеиновый ангидрид	+
8	п-Ксилол	п-Толуиловый ангидрид	+
9	п-Ксилол	Терефталевый ангидрид	+
10	2-Метилбутен-2	Ацетон	+
11	м-Ксилол	м-Толуиловый альдегид	+
12	Толуол	Бензальдегид	+
13	2-Метилбутен-2	Ацетальдегид	+
14	2-Метилбутен-1	Ацетон	+
15	2-Метилбутен-2	2,3-Эпокси-2-метилбутен	—
16	2-Метилбутен-1	Ацетальдегид	+
17	Бутен-1	Малеиновый ангидрид	+
18	Бутен-2	Малеиновый ангидрид	+
19	3-Метилбутен-1	Ацетон	+
20	Пентен-1	Ацетон	+
21	Пентен-2	Пропионовый альдегид	—
22	Пентен-2	Метанол	—
23	2-метилбутен-2	3-Метилбутан-2-он	—
Класс С (селективность ниже 10%)			
1	Пропен	Формальдегид	—
2	Пентен-1	Бутанол	+
3	2-Метилбутен-1	2,3-Эпокси-2-метилбутан	+
4	Пентен-2	2,3-Эпоксипентан	+
5	2-Метилбутен-1	Бутанон	+
6	3-Метилбутен-2	Ацетальдегид	+
7	Пентен-1	Пропионовый альдегид	+
8	Пентен-1	Масляный альдегид	+
9	Пентен-2	2,3-Эпоксипентан	+
10	Пентен-1	Метанол	+
11	Пентен-1	Кротоновый альдегид	+
12	3-Метилбутен-1	Бутанон	+
13	Пропен	Ацетальдегид	+
14	Пентен-2	Бутанон	+
15	Пентен-2	Ацетон	—
16	2-Метилбутен	2,3-Эпокси-2-метилбутан	+
17	п-Ксилол	п-Толуиловая кислота	—
18	Бутадиен	Формальдегид	—
19	3-Метилбутан	3-Метилбутан-2-он	+
20	Пентен-2	Бутанол-2	+
21	2-Метилбутен-2	Бутанон	+
22	Пентен-2	Этанол	+

ло операций симметрии, 3) индекс свободной валентности, 4) магнитная восприимчивость, 5) дипольный момент, 6) стереодоступность C—C-связи с максимальным структурным соответствием; для продуктов окисления: 1) π -электронная плотность, 2) верхний π -электронный уровень, 3) потенциал ионизации, 4) максимальное структурное соответ-

вие С—С-связи кристаллической решетки катализатора, 5) стереодоступность С—С-связи с максимальным структурным соответствием.

Наиболее влиятельные свойства катализаторов реакции окисления окиси углерода образуют следующий ряд: 1) плотность, 2) цветность, 3) температура плавления, 4) отношение объема молярных кристаллических пустот в окисле к собственному объему атома металла, 5) ширина запрещенной зоны, 6) молярная магнитная восприимчивость, 7) число *d*-электронов, не участвующих в связи металл — кислород, 8) потенциал ионизации атома металла, усредненный по валентности металла в катализаторе. Эффективные свойства промоторов [44] ванадий-молибденовых катализаторов (степень влиятельности внутри этой группы свойств не установлена) в реакции окисления фурфурола таковы: 1) расстояние между атомами металла и кислорода в окисле, 2) разность электроотрицательностей в окисле, 3) ширина запрещенной зоны, 4) цветность; в реакции окисления диметилпиридина: 1) ширина запрещенной зоны, 2) потенциал ионизации атома металла, 3) отношение объема кристаллических пустот в окисле к собственному объему атома металла, 4) координационный заряд атома металла в кристаллической решетке окисла.

Приведенные данные позволяют сделать некоторые общие выводы о механизме окислительных реакций на гетерогенных катализаторах и могут служить примером для подтверждения справедливости изложенных выше соображений о больших возможностях использования обратных задач распознавания.

Свойства как катализаторов, так и органических молекул могут быть разбиты на две группы: электронные и геометрические. Селективность реакций окисления, т. е. соотношение скоростей по маршрутам на данном катализаторе, является функцией комбинаций свойств молекул как реагента, так и продукта.

Рассмотрим подробнее группу электронных свойств твердого тела. Все они характеризуют степень подвижности электронов твердого тела, которая в конечном счете определяется энергией возбуждения электронов. Эти свойства можно рассматривать как энталпийные свойства катализатора, определяющие энергию активации реакции. Факторы, влияющие на подвижность электронов, в свою очередь разбиваются на две группы: индивидуальные — определяемые электронной конфигурацией атома металла (потенциал ионизации металла, число свободных *d*-электронов) и коллективные (плотность, ширина запрещенной зоны, цветность, магнитная восприимчивость; к этой же группе свойств можно отнести и температуру плавления, которая изменяется симбатно с энергией межатомных связей решетки и, следовательно, характеризует легкость «распаривания» электронов в межатомных связях, в частности, в связях металл — кислород, а также вероятность образования дефектов решетки).

Таким образом в противоположность крайним взглядам на локальные или коллективные свойства твердого тела как на основу каталитического действия, по данным проведенного выше анализа следует прийти к выводу, что в образовании эффективного катализатора участвует именно комбинация тех и других свойств.

Наряду с электронными в группу влиятельных свойств катализаторов входят и параметры, характеризующие геометрию решетки: отношение объема пустот к суммарному объему атомов металла, расстояние между атомами металла и кислорода в окисле. Механизм действия этих параметров может быть связан как со структурным соответствием между решеткой катализатора и органической молекулой, так и со степенью легкости диффузии атомов кислорода из объема к поверхности, что, как известно, весьма существенно для реакций неполного окисления органических соединений.

Рассмотрим свойства органических молекул реагентов и продуктов реакции. Здесь влияющими на селективность реакции оказываются такие свойства молекулы, как потенциал ионизации, π -электронная

Комбинации свойств молекул, определяющие селективность реакции

Молекула	Свойства	
	Класс А («хороший»)	Класс В («плохой»)
Окисляемого углеводорода	низкое значение I , низкое значение χ	высокое значение χ
Продукта окисления	высокое значение I , оптимальное ρ_π , высокое значение ΔE	высокая степень структурного соответствия С—С-связи О-атому катализатора, высокое значение ρ_π , низкое значение ΔE

Обозначения: I — потенциал ионизации, χ — минимальный индекс свободной валентности по Коулсону, ρ_π — минимальная π -электронная плотность, ΔE — разность сумм энергий диссоциации исходного и конечного реагентов (относится, очевидно, к обоим реагентам).

плотность и π -электронный уровень, магнитная восприимчивость, индекс свободной валентности. Это вполне естественно, поскольку скорость и избирательность реакции окисления в конечном счете связаны с процессами электронного обмена в системе субстрат — катализатор — продукт реакции.

Обратимся теперь к геометрическим влиятельным свойствам органических молекул. В основном, это свойства, корреляция которых с механизмом каталитического действия очевидна: стереодоступность связи и максимальное структурное соответствие между С—С-связью и решеткой катализатора. Нетривиальным является существенное влияние числа операций симметрии реагирующей молекулы; влияние этого фактора объясняется повышением вероятности ее взаимодействия с поверхностью катализатора, которое в случае симметричной молекулы происходит при любом виде соударения. Наличие дипольного момента у молекулы также повышает вероятность эффективного соударения за счет ориентации молекулы в электростатическом поле катализатора. Уместно здесь упомянуть, что проведенный анализ вновь подтверждает выдвинутый Баландиным принцип геометрического соответствия в гетеро-генном катализе.

Остановимся еще на одном результате, который часто упускается из вида. Для селективного протекания каталитической реакции требуется определенное соответствие в комбинации свойств не только между субстратом и катализатором, но и между субстратом (реагентом) и продуктом реакции. Так, при разбиении приведенной выше выборки реакций окисления углеводов на два класса с порогом селективности 25% влиятельными являются признаки реагентов и продуктов, приведенные в табл. 6. Как видно из табл. 6, эти свойства различны, но их взаимоотношения логичны и легко интерпретируемы. Естественно, что окисляемый углеводород в классе А должен быть хорошим донором электронов и, следовательно, иметь низкий потенциал ионизации и делокализованную систему π -электронов (низкий минимальный индекс свободной валентности по Коулсону). Соответственно продукт реакции должен быть стабильным, следовательно, плохим донором электронов (высокий потенциал ионизации) и иметь не слишком развитую систему π -связей, что облегчает десорбцию продукта реакции.

Для классов В характерны противоположные свойства, а также высокое структурное соответствие С—С-связи продукта реакции атому кислорода, что облегчает распад молекул продукта. Анализ также показал, что доминирующие влиятельные свойства и их соотношения для продукта и реагента могут изменяться в зависимости от величины порога деления на классы.

Результаты проведенного (в качестве примера) анализа механизма свидетельствуют о том, что эффективность каталитического акта в реакциях окисления определяется благоприятным сочетанием двух видов факторов — энтальпийных, обусловленных энергетикой электронных

переходов, и энтропийных, обусловленных геометрией и симметрией молекул и решетки. При этом катализатор, субстрат и продукт являются равноправными участниками процесса, и результат его предопределен должным сочетанием их свойств.

VI. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА

Как самостоятельная область прикладной математики теория распознавания образов сформировалась только в конце 50-х годов, а практическое применение ее методов в естествознании и технике началось еще позже — в 60-х годах, когда появились ЭВМ второго поколения, без которых выполнение необходимых расчетов было бы невозможным. В эти годы были выполнены и первые работы по применению методов распознавания к прогнозированию катализаторов. Однако весь вычислительный процесс, связанный с решением подобных задач, продолжал оставаться весьма трудоемким и на данном этапе развития компьютерной техники.

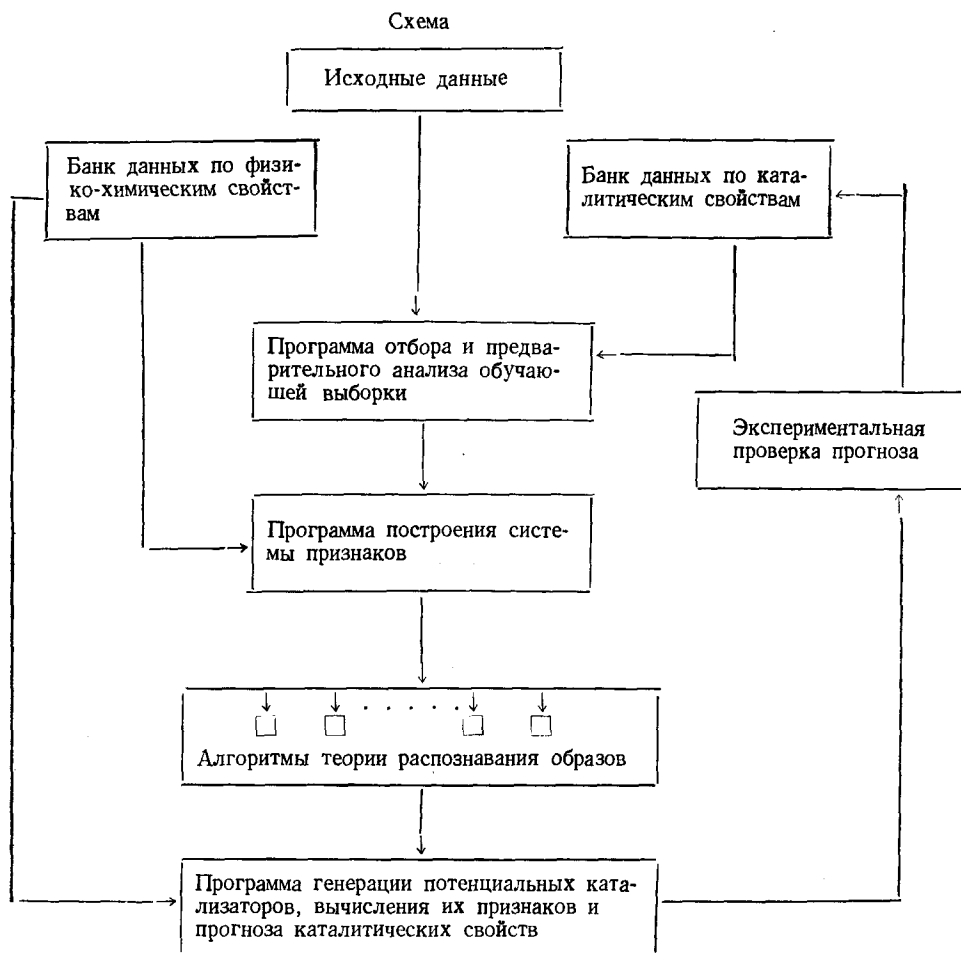
С появлением и широким распространением в 70-х годах ЭВМ третьего поколения появились принципиально новые возможности автоматизации всех этапов прогнозирования катализаторов методом распознавания образов, включая подбор компонентов обучающей последовательности, поиска и расчета физических свойств и т. п., а также автоматической состыковки всех указанных этапов. Эффективный путь использования этих возможностей — создание автоматизированной системы прогнозирования методами распознавания образов, состоящей из банков данных, проблемных модулей и обслуживающих программ. Смысл этих понятий будет ясен из изложенного ниже, а пока заметим, что в такой системе на алгоритмическом уровне реализуется та работа, которая пока прodelывается вручную.

Самый общий вид системы, предназначенной для прогнозирования гетерогенных катализаторов, изображен на схеме. В настоящем разделе, не вдаваясь в детали, мы изложим основные принципы, которые целесообразно использовать при создании такой системы.

Первый этап создания системы — организация пополняющихся банков данных, т. е. таблиц свойств веществ, хранящихся в библиотеках внешней памяти ЭВМ. Один из них должен содержать данные о составе катализаторов, их активности, селективности и других «целевых» свойствах, другой — данные о физико-химических свойствах твердых веществ. Как указывалось, в настоящее время имеется весьма информативный и хорошо рубрицированный справочник по катализаторам с публикуемыми дополнительно томами [18]. Его данные могут быть положены в основу банка катализаторов и дополнены последними результатами, появляющимися в литературе.

Существенная проблема при составлении банка катализаторов — надежность исходных данных. В любом алгоритме распознавания неправильные данные в обучающей выборке будут понижать достоверность прогноза. Именно в области катализа таких данных особенно много, поскольку в патентных, а иногда и в журнальных публикациях фигурируют заведомо неверные, «отвлекающие» данные. В какой-то мере с влиянием последних можно бороться, вводя весовые коэффициенты достоверности: например, собственные и достаточно обоснованные литературные данные оцениваются коэффициентом, равным 1, прочие литературные данные — 0,8, а патентные — 0,5. Коэффициенты достоверности могут быть учтены в процессе обучения распознающего алгоритма. Так, в случае применения метода потенциальных функций достаточно помножить на них вклады соответствующих объектов в суммарные потенциалы классов. Для других алгоритмов также существуют способы прямого или косвенного учета достоверности результатов.

Банк физико-химических свойств должен включать данные о широком круге твердых веществ различных классов. Выбор таких свойств — фундаментальная проблема в разработке и применении методов распоз-



навания. В настоящее время целесообразно ввести подразделение признаков на базовые и производные. Поскольку химические реакции происходят на атомно-молекулярном уровне, в качестве базовых признаков должны использоваться данные о кристаллографических и электронных характеристиках катализаторов, а также об атомах тех элементов, из которых они состоят. Признаки по возможности должны иметь количественные значения, хотя использование качественных характеристик, особенно по принципу «да» и «нет», не исключено.

Признаки, связанные с электронной структурой твердых тел (ширина энергетических зон, энергия Ферми, электронная плотность и плотность состояний, прочность межатомных связей и др.), — определяют энергетику хемосорбции и каталитического акта в целом. В этом смысле они могут быть названы энтальпийными. Геометрические параметры кристаллической решетки, особенно симметрия, помимо их естественной связи с электронной структурой, могут влиять на вероятности совершения того или иного акта, т. е. определяют и энтропийный фактор.

Производными признаками являются такие, которые находятся в функциональной зависимости от базовых. Примером их могут служить многочисленные физические свойства твердых тел. Так, плотность связана с параметрами кристаллической решетки и составом веществ, цветность — с шириной запрещенной зоны и т. д. Дополнение базовых признаков производными целесообразно при решении обратной задачи прогнозирования.

Первый этап работы прогнозирующей системы — поиск катализаторов, ускоряющих изучаемую реакцию, в банке катализаторов и их классификация по активности (или другому целевому свойству), числу фаз

(наличие носителя и т. д.) и химическому составу последних. Эти катализаторы образуют обучающую выборку. Если данных для изучаемой реакции в банке мало или они вовсе отсутствуют, то для увеличения объема выборки можно рекомендовать воспользоваться данными для реакций-аналогов, как это достаточно успешно сделано в работах [27, 29].

На следующем этапе в банке физико-химических свойств отыскивают свойства, относящиеся к компонентам катализаторов обучающей выборки. Из них формируют признаки, по которым в дальнейшем будет проводиться распознавание. Формирование таких признаков может потребовать проведения вспомогательных расчетов, например, квантово-химических. Поэтому эта часть системы должна состоять из комплекса программ. Составление таблиц признаков целесообразно сопровождать предварительным отсеком взаимно коррелирующих признаков. Отсев лишних признаков может быть завершен после ранжировки их по степени влияния с помощью наиболее быстродействующих, хотя и не обязательно очень эффективных, алгоритмов распознавания. Эти алгоритмы могут быть названы алгоритмами первой ступени. В качестве них удобно использовать программы метода потенциальных функций.

Когда необходимое соотношение между объемом обучающей выборки и числом признаков достигнуто, осуществляется основной этап работы системы — обучение распознающих алгоритмов второй ступени. Цель этого этапа состоит в нахождении оптимальной, обладающей наивысшей классифицирующей способностью, процедуры распознавания. Если требуемая классифицирующая способность не достигается ни одним из алгоритмов, можно осуществить возврат к этапу формирования признаков и произвести их пополнение и корреляцию.

После построения классификатора, обладающего необходимой эффективностью, выполняется прогноз целевого свойства для предъявляемых объектов. Список их в рамках описанных выше и существовавших до сих пор методик прогнозирования составлялся самим исследователем. В автоматизированной системе предусматривается блок, генерирующий возможные составы гипотетических эффективных катализаторов. Его работа распадается на два этапа. Сначала посредством многократной дихотомии или другими способами в пространстве влиятельных признаков выделяется область, соответствующая оптимальному значению целевого свойства катализатора. Затем генерируются гипотетические катализаторы, признаки которых попадают в выделенную область. В случае однокомпонентных катализаторов или промоторов это сводится к подбору из банка катализаторов таких соединений, которые соответствуют требованиям оптимального набора свойств. В случае многокомпонентных катализаторов каким-либо способом подбираются комбинации веществ с признаками, близкими к оптимальным.

Если удастся аппроксимировать зависимость физико-химических свойств катализаторов от содержания компонентов простыми функциональными зависимостями, используя, например, принцип усреднения, то задачу поиска наилучшего состава можно сформулировать математически как нахождение минимума некоторой функции состава. В качестве этой функции естественно использовать сумму квадратичных отклонений признаков подбираемых катализаторов от их оптимальных значений:

$$\Phi(v) = \sum_i \rho_i [\chi_{oi} - \chi_i(v)]^2$$

Весовые коэффициенты ρ_i должны отражать влияние соответствующих признаков. Конечным результатом работы системы является выдача рекомендаций по составу активных компонентов катализатора или промоторов.

Данные экспериментальной проверки прогноза используют для пополнения банка каталитических свойств веществ. После его расширения, в случае если катализатор должной эффективности еще не найден,

осуществляется новый прогноз, и работа принимает итеративный характер. В таком варианте метод распознавания образов может быть использован для планирования экспериментов по подбору катализаторов при недостаточности исходной информации для «обучения» компьютера [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе И. И., Рогинский С. З. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, с. 612.
2. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
3. Ройтер В. А., Голодец Г. И. Введение в теорию кинетики и катализа. Киев: Наукова думка, 1971.
4. Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 1020.
5. Dowden D. A. Catal. Rev., 1971, v. 5, p. 1.
6. Trimm D. L. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 1147.
7. Trimm D. L. Chimia, 1979, v. 33, p. 415.
8. Trimm D. L. Chem. Technol., 1979, v. 9, p. 571.
9. Иоффе И. И., Решетов В. А., Добротворский А. М. Расчетные методы в прогнозировании гетерогенных катализаторов. Л.: Химия, 1977.
10. Беран С., Заградник Р. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 359.
11. Кузьминский М. Б., Багатурьянц А. А. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ, т. 8, М.: ВИНТИ, 1980, с. 99.
12. Medeleanu V., Doca N., Dragomir O., Motoc I. Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim., 1978, v. 23, № 2, p. 152.
13. Kuchynka K., Fusek J., Strouf O. Coll. Czech. Chem. Commun., 1981, v. 46, p. 52.
14. Doca N., Medeleanu V., Dragomir O., Motoc I. Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim., 1978, v. 23, № 2, p. 156.
15. Джурс П., Айзенауэр Т. Распознавание образов в химии. М.: Мир, 1977.
16. Савицкий Е. М., Грибуля В. Б. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. М.: Наука, 1977.
17. Голендер В. Е., Розенблит А. Б. Вычислительные методы прогнозирования лекарств. Рига: Зинатне, 1978.
18. Каталитические свойства веществ. Справочник. т. 1—4. Ред. Ройтер В. А. Киев: Наук. думка, 1968—1977.
19. Derouane E. G. Ind. Chim. Belg., 1971, v. 36, № 5, p. 359.
20. Currie L. A., Filliben J. J., De Voe J. R. Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 438R.
21. Амирова З. К., Масагутов Р. М., Морозов Б. Ф., Спивак С. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1174.
22. Амирова З. К., Семенов В. А., Масагутов Р. Н., Морозов Б. Ф. Доклады на IV Междунар. конф. по применению ЭВМ в химии, ч. 2. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1979, с. 559.
23. Амирова З. К., Масагутов Р. М. В сб.: Нефтехимические процессы в многофазных системах. М., 1980, с. 133.
24. Амирова З. К., Спивак С. И. Математические методы в химии. III. Всес. конф., т. 3. Математическая обработка экспериментов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980, с. 53.
25. Коровин Н. В., Нарышкин Д. Г., Фадеева Н. В. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 1487.
26. Нарышкин Д. Г., Коровин Н. В., Фадеева Н. В. Там же, 1980, т. 54, с. 514.
27. Иоффе И. И., Федоров В. С., Шапиро А. Л., Гринберг Д. Н., Гуревич Б. Ю. Там же, 1971, т. 45, с. 1878.
28. Иоффе И. И., Добротворский А. М., Белозерских В. А. Математические методы в химии. III Всес. конф., т. 3. Математическая обработка экспериментов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980, с. 61.
29. Иоффе И. И., Данюшевская Н. М., Федоров В. С. Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 34.
30. Аркадьев А. Г., Браверман Э. М. Обучение машины классификации объектов. М.: Наука, 1971.
31. Васильев В. И. Распознающие системы. Справочник. Киев: Наукова думка, 1969.
32. Ту Дж., Гонсалес Р. Принципы распознавания образов. М.: Мир, 1978.
33. Фу К. Структурные методы в распознавании образов. М.: Мир, 1977.
34. Автоматический анализ сложных систем. Ред. Браверман Э. М. М.: Мир, 1969, с. 22.
35. Нильсон Н. Обучающиеся машины. М.: Мир, 1967.
36. Айзерман М. А., Браверман Э. М., Розензор Л. И. Метод потенциальных функций в теории обучения машин. М.: Наука, 1970.
37. Бонгард М. М. Проблема узнавания. М.: Наука, 1967.
38. Anderson D. N., Isenhour T. L. Pattern Recognition, 1973, v. 5, p. 249.
39. Иоффе И. И., Федоров В. С., Гуревич Б. Ю. В кн.: Основы предвидения каталитического действия. М.: Наука, 1977, с. 210.
40. Крылов О. В. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 502.
41. Иоффе И. И., Федоров В. С., Мухенберг К. М. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, с. 1290.
42. Onishi Y., Iisuka Y., Hamatsuma T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 263.
43. Баринова Н. С., Страшнова Г. М., Иоффе И. И., Мушенко Д. В., Федоров В. С., Загородный В. С. Авт. свид. СССР 191400 (1975); Бюлл. изобр., 1975, № 42, с. 14.
44. Голендер В. Е., Розенблит А. Б., Шиманская М. В., Иоффе И. И. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1975, № 2, с. 224.

45. Лоули Д. Н., Максвелл А. Э. Факторный анализ как статистический метод. М.: Мир, 1967.
46. Александров Е. В. Основы теории эвристических решений. М.: Советское радио, 1975.
47. Бальмаков М. Д., Борисова З. У. Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 3, с. 234.
48. Мень А. Н., Богданович Р. Ю., Камышов В. М., Фетисов В. Б. Состав — дефектность — свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов — М.: Наука, 1977.
49. Попов Г. П., Ильинова Г. Н. Химия и технол. оксид. магнитн. материалов, 1977, № 3, с. 3.
50. Эллиот Р., Крамхансл Дж., Лис П. В кн.: Теория свойства неупорядоченных материалов. М.: Наука, 1977, с. 11.
51. Зубович И. А. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1967, с. 7.
52. Battacharyya S. K., Gulati I. B. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 1719.
53. Battacharyya S. K., Krishnamurthy R. Current Sci., 1959, v. 28, p. 363.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
нефтехимических процессов, Ленинград