

# 基于 LSTM 的智能家居机器学习系统预测模型研究

包晓安,常浩浩,徐海,董亮亮,张娜

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

**摘要:** 为了提高智能家居系统的智能化程度,提出了一种以基于 LSTM 改进的递归神经网络模型为核心的智能家居机器学习系统。该系统以家庭单位作为预测节点,以改进的 LSTM 网络作为基准预测模型;家庭节点的预测模型以基准预测模型为基础,利用新样本更新家庭预测模型,根据输入的环境数据调用预测模型预测出设备的状态。实验结果表明:该系统能够适应多个家庭节点以及新的家庭行为,基准预测模型与 BP 神经网络、一般递归神经网络以及标准的 LSTM 网络相比,其对设备状态的预测准确度高于其他三种模型。该系统方案既为每一个家庭节点建立一个预测模型,又可以根据用户在主动控制设备时生成的新样本数据更新预测模型,有助于匹配不同家庭用户的特点,实现对智能家居产品的智能化控制。

**关键词:** 智能家居;机器学习系统;预测模型;递归神经网络;LSTM

**中图分类号:** TP181

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2018)03-0224-08

## 0 引言

随着移动互联网的迅速发展以及智能设备的普及,人们开始寻求把智能化控制技术应用到更多的领域,以提高自己的生活水平。智能家居作为物联网技术在家庭和生活环境中的一个重要应用,受到了前所未有的关注。据中国产业信息网预测,2017 年我国智能家居市场规模将达到 908 亿元,未来五年平均复合增长率为 48.12%,2018 年市场规模将达到 4369 亿元<sup>[1]</sup>。目前智能家居行业对产品智能化程度重视不够,就目前主流的智能家居产品而言,只是简单地做到了如场景选择、条件触发等一些“人为触发”的功能,这很难满足人们对智能家居产品“智能化”的需求。

当前,关于智能家居智能化控制方面的研究已经出现了许多成果。张炜<sup>[2]</sup>提出的智能家居机器学习系统是以单隐含层的 BP 神经网络(Back propagation neural network, BPNN)预测模型为核心,来接收环

境数据、预测智能设备状态,预测模型在 UMass Trace Repository 平台 Home A 数据集上的预测准确度只有 85%,这表明 BPNN 对非线性特征学习不充分。毛博等<sup>[3]</sup>提出了一种基于深度学习的智能家居控制方案,即 Deep Home 管控模型,采用自编码网络构建设备模型,通过逐层无监督预训练挖掘设备特征,核心控制模型采用五层的 BP 神经网络,对设备进行统一自动化管理,根据环境数据预测设备状态,但是该模型针对的是高度定制化的家庭环境,通用性差。Hussein 等<sup>[4]</sup>提出了一种基于 BP 神经网络和递归神经网络(Recurrent neural networks, RNN)的智能家居系统,利用传感器数据预测残疾人的行为,但是其忽视了不同传感器特征数据之间的关联度。Schweizer 等<sup>[5]</sup>根据家庭用户的偏好特征,提出了一种针对真实智能家居活动数据的频繁序列模式数据挖掘(Frequent sequential pattern mining, FSPM)算法,构建了一个为用户提供节能建议的推荐系统,该推荐系统可以根据参与者的反

收稿日期:2017-09-23 网络出版日期:2017-12-12

基金项目:国家自然科学基金项目(61379036,61502430);浙江省重大科技专项重点工业项目(2014C01047);浙江理工大学 521 人才培养计划

作者简介:包晓安(1973-),男,浙江东阳人,教授,硕士,主要从事软件测试、智能信息处理方面的研究。

通信作者:张娜, E-mail: zhangna@zstu.edu.cn

馈调整系统参数,但是必须由用户主动将反馈信息上报给系统。Zaouali 等<sup>[6]</sup>提出了一种新的数据挖掘方法以预测能源消耗情况、环境参数以及用户行为,针对智能家庭环境提出了一种基于 HMM 的预测模型作为智能控制系统的核心,该系统主要根据 Smart Life 数据库设计预测模型,未考虑不同家庭内用户行为的差异性。Gariba 等<sup>[7]</sup>通过组合隐马尔可夫模型(Hidden Markov model, HMM)和朴素贝叶斯分类器(Naive Bayes classifier, NBC)来模拟家庭中人类的行为,建模并预测人类行为对家庭内能源消耗的影响,但是 HMM 必须要预先知道先验概率,且存在目标函数与预测目标函数不匹配的问题。Singh 等<sup>[8]</sup>提出了一种改进的 LSTM 网络,采用 3 个真实家庭的人类活动数据,对比 NBC、HMM 以及隐半马尔可夫模型(Hidden semi-Markov model, HSMM)对人类活动的识别准确度,结果表明该改进的 LSTM 网络的识别性能更优,但是它忽略了用户行为的不确定性和家庭环境的可变性。

尽管目前主流的设计方案在一定程度上提高了智能家居的智能化程度,但是存在三个主要问题:第一,针对高度定制化的家庭环境,通用性差,普及难度非常大;第二,忽视了人类行为在家庭环境中的不确定性,预测模型应该根据家庭内人类行为变化产生的新样本数据进行更新或修正,以适应新的家庭行为;第三,忽略了环境数据各个特征之间的关联性,以及先前的数据对当前预测结果的影响。

为此,本文提出了基于 LSTM 网络的智能家居机器学习系统,该系统利用改进的 LSTM 网络的特殊结构,充分挖掘出环境数据特征之间的关联度,使得模型得到充分训练,从而更加准确地预测家庭设备的状态。另外,根据环境数据特征的统一性,该系统为多个家庭提供相同的基准预测模型,又针对不同家庭内部用户行为的差异性,实现了根据新的样本数据更新家庭预测模型的功能,以适应不同的家庭环境。

## 1 机器学习系统

### 1.1 系统原理

本文提出的基于 LSTM 网络的智能家居机器学习系统主要由两个部分组成,分别是预测模型和业务逻辑模块。

预测模型分为基准预测模型和家庭预测模型。基准预测模型即本文提出的基于 LSTM 改进的递归神经网络模型,它是基于大量的样本数据训练生

成的,其中样本数据是指家庭内外的环境数据和与之对应的设备状态。之所以称之为基准预测模型,是因为环境数据特征具有统一性,即人们对环境特征(亮暗、冷热、燥湿等)在感官上具有一致性,则对家庭内设备的控制也大体上具备一致性,此模型可以作为各个家庭预测模型的基准。但是,人的个体对环境特征的感官总会存在细小差异,而且家庭环境也会由于地理、季节和气候存在一定的差异,所以机器学习系统要在基准模型的基础上为每个家庭进行个性化定制,即按照现有的家庭环境数据对基准模型进行更新,成为家庭专属的预测模型。所以,本文的机器学习系统为每一个接入系统的家庭建立一个预测模型,家庭预测模型在建立之初,以基准预测模型为基础,之后,由机器学习系统根据新样本数据对相应家庭的预测模型进行更新,使预测模型适应该家庭的环境特征,从而提高对设备状态的预测准确度。

业务逻辑模块分为预测执行模块和模型更新模块。预测执行模块根据输入的环境数据,调用预测模型产生设备状态的预测数据,即预测出当前家庭内各个智能设备的状态,如风扇、灯、插座的开关状态。然后智能家居控制系统就可以根据设备状态的预测数据,生成对应设备的控制指令,完成设备的智能化控制,实现智能场景的无缝切换。模型更新模块的主要功能是根据新样本数据对家庭预测模型进行更新,使预测模型学得新的家庭行为特征,其中新样本数据是用户主动控制设备时采集的新的环境数据和设备状态信息,代表着新的家庭行为特征。所以,本文的机器学习系统具备适应家庭环境差异性的特点。

图 1 表示机器学习系统设备状态预测和预测模型更新流程。环境数据或样本数据在输入机器学习系统之前,进行归一化处理,并添加 family\_id 属性,其中 family\_id 属性用于区分数据采集于哪一个家庭。当机器学习系统判断出接收到的数据为环境数据后,由预测执行模块解析数据并判断其完整性,然后根据环境数据中携带的 family\_id 属性,调用相应家庭的预测模型,以环境数据作为输入,生成关于设备状态信息的预测数据。而当机器学习系统判断出接收到的数据为样本数据后,由模型更新模块解析样本数据并判断其完整性,再根据 family\_id 属性获取到对应家庭的预测模型,然后根据样本数据对模型进行更新,机器学习系统对预测模型更新完成之后,对其进行保存,提供给下一轮的预测或者更新操作使用。

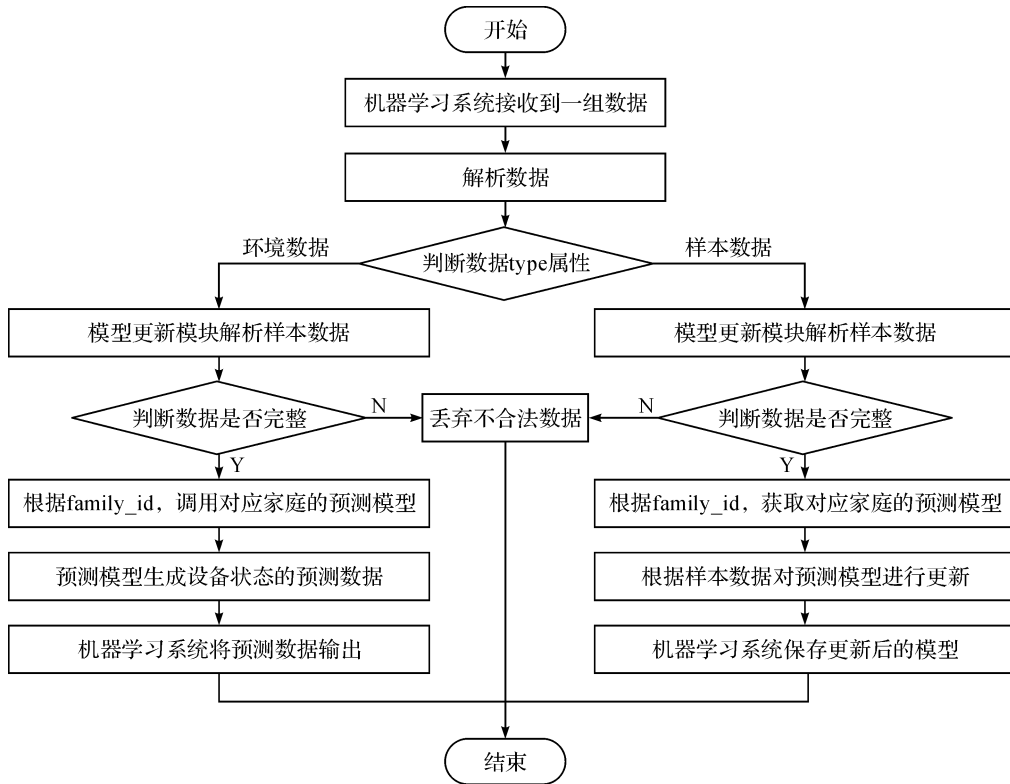


图1 机器学习系统设备状态预测和预测模型更新流程

## 1.2 预测模型设计与分析

本文提出的智能家居机器学习系统中的预测模型,本质上是基于 LSTM 改进的递归神经网络模型。递归神经网络已经在很多自然言语处理任务中表现出很强的学习能力,特别是能够对序列数据进行很好的建模,充分挖掘出序列中隐藏的信息。其中一般的递归神经网络结构如图 2 所示。

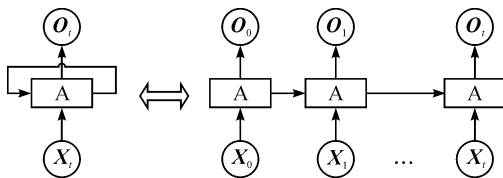


图2 一般的递归神经网络结构

图 2 中,  $X_t$  是第  $t$  时刻的输入单元,  $O_t$  表示第  $t$  时刻的输出单元,  $A$  表示一个神经网络模块,对于标准的 RNN 来说,  $A$  表示一个单一的神经网络层,如 tanh 层或 sigmoid 层。但是, RNN 在使用随机梯度下降算法训练时,容易出现梯度消失或者梯度爆发的问题。所以,本文采用基于 LSTM 改进的递归神经网络,利用 LSTM 神经网络模块的特殊结构,避免在迭代次数增加的情况下出现梯度消失或者爆发的问题,保证模型得到充分的训练,从而提高模型的预测准确度。

图 3 展示了标准的 LSTM 神经网络模块的结

构。标准 LSTM 的神经网络模块由 4 个可交互的神经网络层组成,其中  $\sigma$  为 sigmoid 层,  $\tanh$  为 tanh 层。每个神经网络模块可以看作一个“记忆细胞”(Memory cell)<sup>[9-11]</sup>,其中  $X_t, C_t, H_t$  分别表示第  $t$  时刻的输入单元、细胞状态和输出单元,而  $C_{t-1}, H_{t-1}$  分别表示第  $t-1$  时刻的细胞状态和输出单元。每个“记忆细胞”包含三个“门”结构,分别是:“遗忘门”(Forget gate)、“输入门”(Input gate)和“输出门”(Output gate)<sup>[12]</sup>。“遗忘门”决定从细胞状态中“忘记”哪些信息;“输入门”决定将要更新哪些信息到细胞状态中;“输出门”决定将要输出哪些信息。

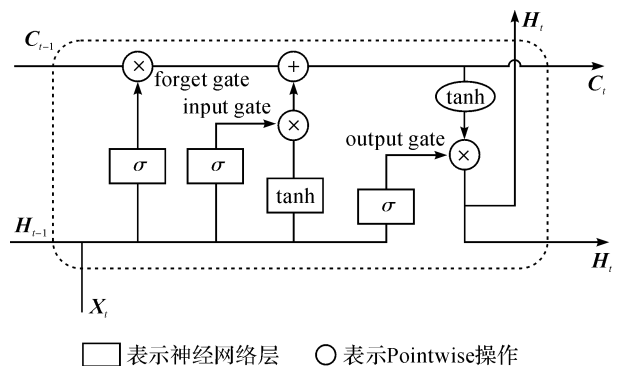


图3 标准的 LSTM 神经网络模块结构

本文基于 LSTM 改进的递归神经网络模块的结构如图 4 所示,与标准四层的 LSTM 神经网络模块相比较,本文所采用的 LSTM 变体只有三个神经

网络层,即2个sigmoid层和1个tanh层,同时采用耦合的“遗忘门”和“输入门”,并参考 Gers 和 Schmidhuber<sup>[13]</sup>的设计思想,为“输入门”和“输出门”层添加“窥视孔”(Peephole)。

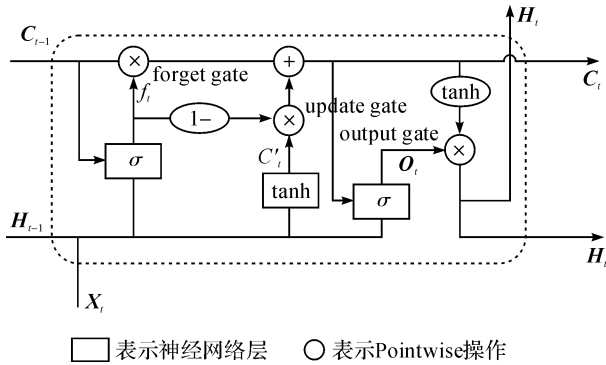


图4 改进的LSTM神经网络模块结构

在本文提出的LSTM变体中,“遗忘门”层的输入由三个向量组成,分别是上一时刻“记忆细胞”的状态 $C_{t-1}$ ,上一时刻“记忆细胞”的输出 $H_{t-1}$ 和当前时刻“记忆细胞”的输入 $X_t$ 。用 $W_f, b_f, f_t$ 分别表示“遗忘门”sigmoid神经网络层的权重、偏移量和输出向量,sigmoid激活函数如式(1)所示:

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (1)$$

则“遗忘门”神经网络层的输出向量如式(2)所示:

$$f_t = \sigma(W_f \cdot [C_{t-1}, H_{t-1}, X_t] + b_f) \quad (2)$$

“输入门”层采用与“遗忘门”层耦合的方式对向“记忆细胞”注入的信息进行控制,共同决定细胞状态的更新。用 $\dot{C}_t$ 表示将要注入“记忆细胞”新信息的向量,它为tanh神经网络层的输出,分别用 $W_c, b_c$ 表示tanh神经网络层的权重和偏移量,tanh激

活函数如式(3)所示:

$$\tanh(x) = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \quad (3)$$

则 $\dot{C}_t$ 的表示如式(4)所示:

$$\dot{C}_t = \tanh(W_c \cdot [H_{t-1}, X_t] + b_c) \quad (4)$$

用 $C_t$ 表示当前时刻“记忆细胞”状态的向量,则 $C_t$ 如式(5)所示:

$$C_t = f_t \cdot C_{t-1} + (1 - f_t) \cdot \dot{C}_t \quad (5)$$

“输出门”层增加了“窥视孔”,这个“窥视孔”输入的向量是“记忆细胞”更新之后的状态 $C_t$ ,因此“输出门”层的输入由三个分量组成,分别是当前时刻“记忆细胞”的状态 $C_t$ ,上一时刻“记忆细胞”的输出 $H_{t-1}$ 和当前时刻“记忆细胞”的输入 $X_t$ ,用 $W_o, b_o$ 分别表示“输出门”sigmoid神经网络层的权重和偏移量,则当前“记忆细胞”的输出向量 $H_t$ 的表示如式(6)所示:

$$H_t = \sigma(W_o \cdot [C_t, H_{t-1}, X_t] + b_o) \quad (6)$$

本文采用交叉熵函数作为模型的损失函数,如式(7)所示,损失函数值表示模型预测的设备状态与其真实状态的拟合度,值越小表示预测结果越准确。交叉熵可以克服均方差函数在处理神经网络的非线性建模特性时所遇到的参数更新过慢的问题<sup>[14]</sup>,它具备当误差大的时候,加快权重更新,误差小的时候,减慢权重更新的特点。

$$H_y(y) = - \sum_i \bar{y}_i \log(y_i) \quad (7)$$

其中: $y$ 指模型预测的概率分布, $\bar{y}$ 指实际的概率分布。

预测模型训练算法的主要流程如下:

1. Begin;
2. define *learning\_rate*, *input\_dimen*, *hidden\_features* // 分别定义学习率,输入特征维度和隐含层特征数
3. define *output\_gradient*, *num\_iter* // 分别定义输出梯度、迭代次数
4. define *x*, *y\_* // 分别定义输入、真实设备状态的 placeholder
5. define  $W, b$  // 定义权重 $W$ 、偏移量 $b$
6. define class LSTMCell // 根据式(1)至(6)定义LSTMCell类
7. construct  $y = \text{LSTMNN}(\text{new LSTMCell}(\text{hidden\_features}), x, W, b)$  // 构建LSTM神经网络
8. construct *loss* = cross\_entropy(*y*, *y\_*) // 根据式(7)构建损失函数
9. construct *optimizer* = SGD(*learning\_rate*, *loss*) // 构建优化函数
10. input  $X, Y$  // 输入环境数据集 $X$ ,设备状态数据集 $Y$
11. initialize variables
12. while(*num\_iter* > 0) // 进行*num\_iter*次迭代
13. exec train(*optimizer*,  $X, Y$ ) // 执行训练
14. count *num\_iter* -= 1
15. end while // 迭代结束
16. save model
17. End



除了交叉熵函数,本文还使用预测模型在测试集上的预测准确度作为对模型预测性能的评估指标。

## 2 实验分析

### 2.1 样本数据

本文的样本数据来自于马萨诸塞大学高级系统软件实验室运营的数据共享平台 UMass Trace Repository,其中关于 Smart Home 的环境数据集和电器设备状态数据集,环境数据是基于对传感器数据采集生成的,这些传感器有室内及室外湿度传感器、室内及室外温度传感器、室内及室外环境光传感器、风速风向传感器、雨量传感器等。

本文首先从电器设备状态数据集中,按照 UTC 时间戳,利用 python 提取出 fan(风扇)设备状态变化的数据,生成数据集。然后,将风扇状态变化的数据集与环境数据集以 UTC 时间戳为标准进行整合,生成样本数据集,其中风扇状态的数据作为样本标签。最后,得到 420496 条样本数据,删掉时间戳维度,每条样本有 33 个特征维度,将所有的样本特征进行归一化处理。采用留出法<sup>[15]</sup>将样本数据按照 5:1:2 的比例划分为训练集、测试集和保留数据集,其中保留数据集用作模型更新实验。

### 2.2 预测模型实验结果与分析

本文的实验均使用 TensorFlow 机器学习平台进行。对于 BP 神经网络,采用三层网络结构,5 个隐藏节点。对于一般的递归神经网络、标准的 LSTM 网络和本文中改进的 LSTM 网络,采用随机梯度下降的优化算法,损失函数为交叉熵函数。

实验对四个模型进行 100 次迭代,在每次迭代完成后计算四个模型的交叉熵,即 loss 值,并且每完成 10 次迭代后计算模型的预测准确度。迭代完成之后,实验结果如图 5—图 7 和表 1 所示。

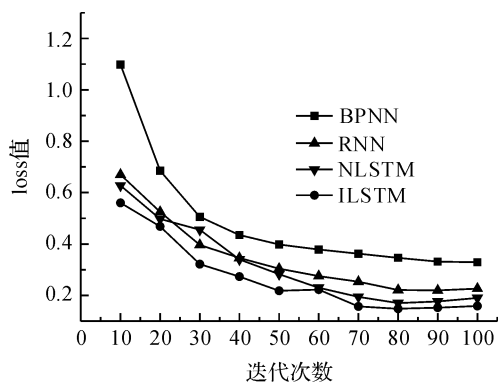


图 5 四种模型的 loss 值随迭代次数变化

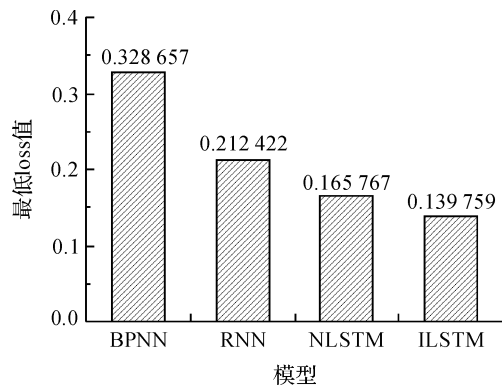


图 6 四种模型的最低 loss 值

表 1 四种模型最低 loss 值对应的迭代次数表

模型	BPNN	RNN	NLSTM	ILSTM
最低 loss 值对应的迭代次数	91	88	78	76

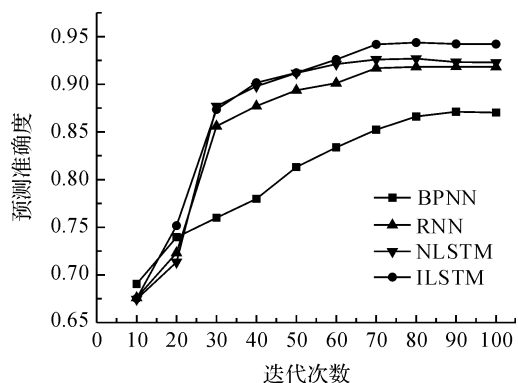


图 7 四种模型预测准确度随迭代次数变化

图 5 反映了四种模型的 loss 值随迭代次数的变化,其中 NLSTM 表示标准的 LSTM 神经网络模型,ILSTM 表示本文中改进的 LSTM 神经网络模型。图 6 反映了四种模型的最低 loss 值。表 1 表示模型在训练过程中,达到最低 loss 值所对应的迭代次数。图 7 反映了四种模型的预测准确度随迭代次数的变化。

结合图 5、图 6 和表 1 分析,BPNN 模型在训练过程中,其 loss 值曲线一直处于下降状态,并趋于平缓,并在第 91 次迭代后出现最小值 0.328657,之后以微小幅度增长。对于递归神经网络模型(RNN),其 loss 值在迭代次数为 88 时,达到最小值 0.212422。对于标准的 LSTM 模型,其 loss 值在训练开始后不断下降,最后趋于平缓,在第 78 次迭代后,loss 值达到最小值 0.165767。对于本文的 LSTM 模型,在第 76 次迭代之后,loss 值达到最小值 0.139759,明显低于其他三个模型最小的 loss 值。根据以上分析结果,再结合图 7,表明本文方法对智能家居设备状态的预测准确度要高于其他三种方法。

相对于递归神经网络模型来说,BP神经网络模型本身就存在对非线性特征学习不充分的先天不足,这一缺陷导致它无法学得多维特征之间的关系,并且随着迭代次数的增加,容易出现过拟合或者学习能力下降的情况。并且,BP神经网络依赖于初始状态,训练时针对不同的初始状态在同样的条件下可能会得出不同的结果。另外,BP神经网络没有记忆信息的能力,存在局部极小值的问题,这会导致模型无法得到充分的训练<sup>[16]</sup>。递归神经网络模型引入了时间概念,其隐含层节点的输入分别由上一层节点的输出和上一时刻隐含层节点的输出组成,因此,它可以学得复杂的多维特征之间的关系以及特征在时序上的联系。

本文预测模型采用特殊结构的神经网络模块,相对于标准的LSTM网络模型,它是由上一时刻神经网络模块的输出单元和记忆单元的状态信息以及当前时刻的输入单元,共同决定当前时刻记忆单元状态信息的更新,使得学习更加充分,并且有效避免了在学习过程中出现的梯度消失问题。实验表明,在利用环境数据预测智能家居设备状态方面,本文的基于LSTM改进的递归神经网络模型要优于其

他三种模型。

### 2.3 机器学习系统实验结果与分析

将上文中改进的LSTM模型作为基准预测模型部署在机器学习系统,从保留数据集中随机选取2个特征维度,并将这两个特征维度对应的数值全部都置为0,以此来表示智能家居中新的用户行为。将处理过的保留数据集按照4:1的比例分为训练集和测试集,训练集模拟用户主动控制设备所采集的样本数据,测试集用来验证模型更新后的预测准确度,即证明智能家居系统对新的用户行为的适应性,预测准确度越高适应性越高。

按照智能家居机器学习系统的设计方法,以基准预测模型为基础构建出家庭A、家庭B、家庭C和家庭D的预测模型,将训练集数据拷贝为4份,分别标记为家庭A、家庭B、家庭C和家庭D的样本数据,然后随机输入智能家居机器学习系统,模拟机器学习系统根据4个家庭的样本数据分别对4个家庭的预测模型进行更新,直到4种类型的新样本数据分别被输入100次,最后在每次模型更新之后,计算新模型在测试集的预测准确度。实验结果如图8和图9所示。

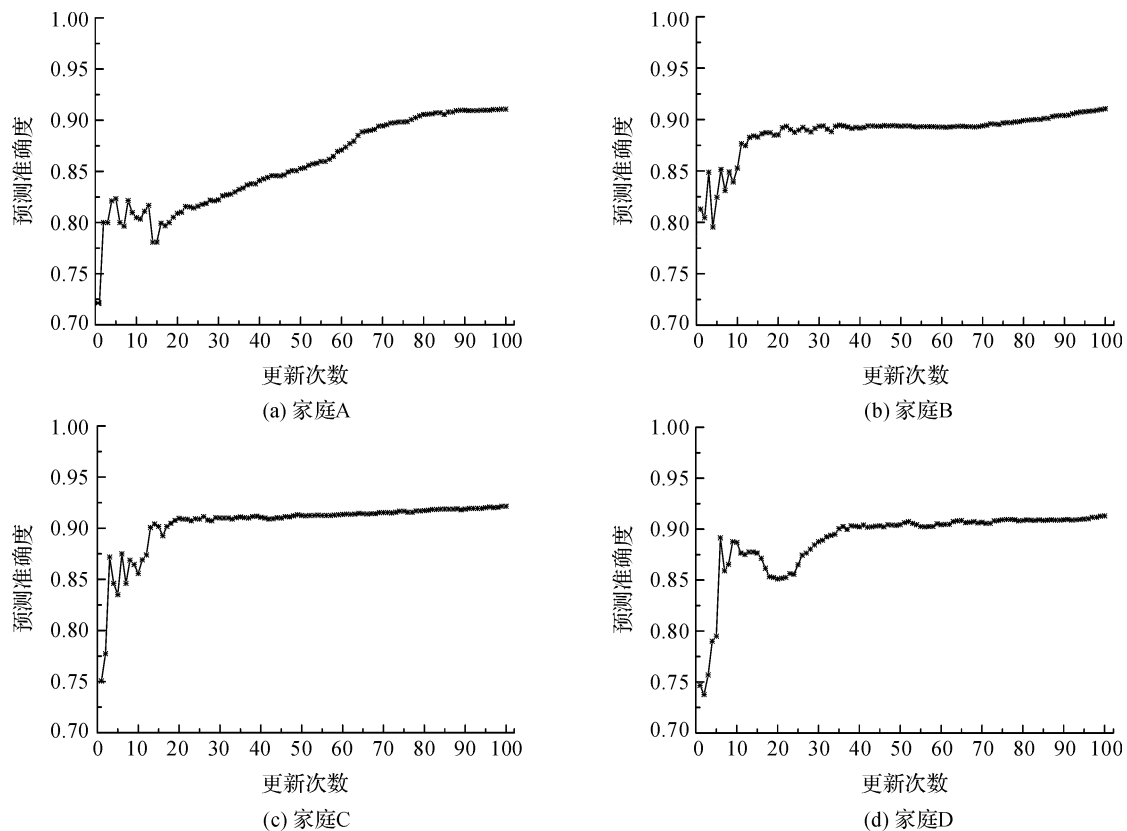


图8 四个家庭的预测模型更新

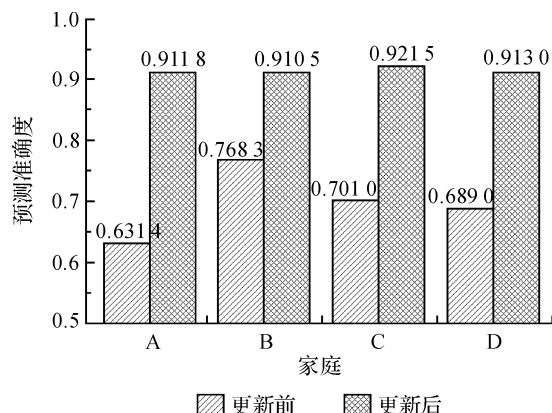


图9 四个家庭的预测模型更新前后预测准确度对比

图8反映了家庭预测模型的预测准确度随更新次数的变化。图9反映了家庭预测模型更新前后预测准确度对比。从图8和图9可以看出,智能家居机器学习系统根据用户主动操作设备产生的新样本数据更新对应家庭的预测模型,在新样本数据基础上对模型进行100次更新之后,模型对家庭内新用户行为的适应度大幅提升。实验结果表明,本文的智能家居机器学习系统能够适用多个家庭节点以及新的家庭行为。

### 3 结论

本文采用基于LSTM改进的递归神经网络作为智能家居机器学习系统的预测模型,预测模型通过环境数据预测设备状态,通过实验对比BP神经网络模型、一般的递归神经网络模型以及标准的LSTM神经网络模型,结果表明,本文智能家居机器学习系统在根据环境数据对设备状态的预测准确度方面要优于其他三种模型,该系统克服了BP神经网络对初始状态敏感和对非线性特征学习不充分的问题,避免了一般递归神经网络随着学习层次加深而出现的梯度消失问题,并且相对于标准的LSTM网络,更好地利用了LSTM神经网络模块的记忆单元,优化了记忆单元状态信息的更新机制。对于本文提出的基于LSTM改进的递归神经网络作为预测模型的智能家居机器学习系统,通过实验模拟多个家庭节点和新的用户行为,观察每个家庭的预测模型在更新之后的预测准确度,实验结果表明本文提出的智能家居机器学习系统可以适应多个家庭节点和新的家庭行为。

由于本文采用低维度输入特征对神经网络进行训练,无法暴露出神经网络模型对输入特征的敏感性,但是对其利用超高维的输入特征进行训练时,可能会出现损失函数值下降缓慢,甚至无法训练的问题。所以,

如何有效地对大规模的样本数据进行特征提取、特征选择和特征降维,是下一步研究的主要工作。

### 参考文献:

- [1] 中国产业信息网. 2017年中国智能家居市场规模分析预测[EB/OL]. (2017-02-24)[2017-08-25]. <http://www.chyxx.com/industry/201702/498008.html>.
- [2] 张伟. 基于机器学习的智能家居系统设计与实现[D]. 长春: 吉林大学, 2016: 6-29.
- [3] 毛博, 徐格, 金跃辉, 等. DeepHome: 一种基于深度学习的智能家居管控模型[J]. 计算机学报, 2017, 40(8): 2-12.
- [4] HUSSEIN A, ADDA M, ATIEH M, et al. Smart home design for disabled people based on neural networks[J]. Procedia Computer Science, 2014, 37: 117-126.
- [5] Schweizer D, Zehnder M, Wache H, et al. Using consumer behavior data to reduce energy consumption in smart homes [C]//2015 IEEE 14th International Conference on Machine Learning and Applications(ICMLA). IEEE, 2015: 1123-1129.
- [6] Zaouali K, Ammari M L, Bouallegua R, et al. Incoming data prediction in smart home environment with HMM-based machine learning[C]//Signal, Image, Video and Communications (ISIVC), International Symposium on. IEEE, 2016: 384-389.
- [7] Gariba D, Pipaliya B. Modelling human behaviour in smart home energy management systems via machine learning techniques[C]//Automatic Control Conference (CAC), 2016 International. IEEE, 2016: 53-58.
- [8] Singh D, Merdivan E, Psychoula I, et al. Human activity recognition using recurrent neural networks[C]//International Cross-Domain Conference for Machine Learning and Knowledge Extraction. Springer, Cham, 2017: 267-274.
- [9] Paul J R, Vladimirova T. Blind equalization with recurrent neural networks using natural gradient[C]//Communications, Control and Signal Processing, 2008. ISCCSP 2008. 3rd International Symposium on. IEEE, 2008: 178-183.
- [10] Chherawala Y, Roy P P, Cheriet M. Feature set evaluation for offline handwriting recognition systems: application to the recurrent neural network model[J]. IEEE transactions on cybernetics, 2016, 46(12): 2825-2836.
- [11] Graves A, Mohamed A, Hinton G. Speech recognition with deep recurrent neural networks[C]//Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP), 2013 IEEE International Conference on. IEEE, 2013: 6645-6649.
- [12] 张亮, 黄曙光, 石昭祥, 等. 基于LSTM型RNN的

- CAPTCHA 识别方法[J]. 模式识别与人工智能, 2011, 24(1):40-47.
- [13] Gers F A, Schmidhuber J. Recurrent nets that time and count[C]//IEEE-Inns-Enns International Joint Conference on Neural Networks. IEEE, 2000, 3:189-194.
- [14] 朱江, 明月, 王森. 基于深度自编码网络的安全态势要素获取机制[J]. 计算机应用, 2017, 37(3):771-776.
- [15] 周志华. 机器学习[M]. 北京:清华大学出版社, 2016: 23-47.
- [16] 陈巧红, 孙超红, 余仕敏, 等. 基于递归神经网络的广告点击率预估研究[J]. 浙江理工大学学报:自然科学版, 2016, 35(6):880-885.

## Research on LSTM-based prediction model of smart home machine learning system

BAO Xiaolan, CHANG Haohao, XU Hai, DONG Liangliang, ZHANG Na

(School of Information Science and Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to improve the intelligence level of smart home system, a smart home machine learning system which takes the LSTM-based recurrent neural network model as the core is proposed. The system adopts the family unit as the forecasting node, and the improved LSTM network is used as the baseline forecasting model. The prediction model of the household node is based on the baseline forecasting model, and updates the family forecasting model by the new sample data. And the prediction model is called according to the environment data to predict the status of the device. Experimental results show that the system can adapt to multiple family nodes and new family behavior. Compared with the BP neural network, the general recurrent neural network and the standard LSTM network, the baseline forecasting model has higher prediction accuracy. It not only establishes a prediction model for each family node, but also can update the forecasting model based on the new sample data generated by the user when actively controlling the device, which helps to match the characteristics of different home users and realizes the intelligent control of smart home products.

**Key words:** smart home; machine learning system; prediction model; recurrent neural network; LSTM

(责任编辑: 康 锋)



# 含不饱和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中SO<sub>2</sub>的吸附与分离行为的分子模拟研究

魏秋云<sup>1</sup>,沈崇斌<sup>1,2</sup>,孔哲<sup>3</sup>,张丽<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 北京师范大学附属杭州中学, 杭州 310002;  
3. 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018)

**摘 要:** MOFs(Metal organic frameworks)材料因具有较高的比表面积和孔隙率、可调的孔道以及良好的热稳定性和化学稳定性等优势,被认为是用于硫化物吸附与分离最有前途的新型多孔材料。采用分子模拟方法研究了含不饱和金属位点的 MOFs 材料对烟道气中 SO<sub>2</sub> 的吸附与分离行为,揭示影响吸附/分离性能的因素,研究结果表明:低压下,SO<sub>2</sub> 在 MOFs 材料中的吸附性能取决于 SO<sub>2</sub> 与 MOFs 材料之间的相互作用,MOFs 材料与 SO<sub>2</sub> 之间的相互作用越强,吸附性能越好;高压下,SO<sub>2</sub> 在 MOFs 材料中的吸附性能由材料的比表面积、孔体积决定。金属离子与有机配体构成的角度越大,烟道气中 SO<sub>2</sub> 与 M-DOBDCs 材料(金属离子 M<sup>II</sup> (Co、Ni、Mg 等)和 2,5-二羧基-1,4-对苯二甲酸(2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate,DOBDC)配体配位形成的微孔材料)中的不饱和金属位点之间接触概率越大,M-DOBDCs 材料与烟道气中 SO<sub>2</sub> 之间的相互作用越强,其对烟道气中 SO<sub>2</sub> 的分离性能越佳。烟道气中 N<sub>2</sub> 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中吸附量相当,不同金属离子对烟道气分离性能差异主要由 CO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 在不同 M-DOBDCs 中竞争效应不同所致。Zn-DOBDC 是可用于烟道气中 VSA 过程 SO<sub>2</sub> 分离的备选材料。

**关键词:** 金属有机骨架材料;烟道气;吸附/分离;分子模拟

**中图分类号:** O647.32

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2018)03-0232-10

## 0 引言

随着经济快速发展,烟气中日益剧增的 SO<sub>2</sub> 排放量对环境产生了一系列危害(如形成酸雨、腐蚀建筑物等),此外 SO<sub>2</sub> 排放还对人类和动植物健康产生了极大的危害。因此有效的捕获及分离烟道气中 SO<sub>2</sub> 对改善人类生活质量具有重要意义。目前,烟气脱硫是工业上常用的脱硫方式之一,也是控制 SO<sub>2</sub> 排放最有效途径<sup>[1]</sup>。按照脱硫方式和产物形态的不同,烟气脱硫主要分为湿法脱硫和干法脱硫两大类。湿法脱硫主要包括湿法吸收和湿法氧化,其中湿法吸收具有脱硫反应速度快、装置运行可靠性高等优点,在工业上应用广泛,但设备庞大,运营费用高且易造成二次污染;而湿法氧化脱硫效率高,但

反应缓慢。干法脱硫利用粉状或粒状吸收剂、固体吸附剂或催化剂对硫化物进行吸附,以达到脱硫目的。其作用主要依赖固体脱硫剂的孔隙度和渗透率等物理特性。干法脱硫主要采用固体吸附剂实现,常用的固体吸附剂有活性炭<sup>[2]</sup>、沸石<sup>[3]</sup>、Ca-吸附剂<sup>[4-6]</sup>、金属氧化物<sup>[7-9]</sup>等。干法脱硫主要包括活性炭法、氧化铁等在内的金属化合物法、分子筛法在内的非金属矿物吸收法<sup>[10]</sup>、变压吸附(PSA)法、低温分离法和膜分离法等<sup>[11]</sup>。与湿法脱硫相比,该方法因低能耗、操作简单、对设备的腐蚀程度低等优势得到了广泛应用,但是也有一些不足之处,主要包括脱硫效率较低、设备投资大以及吸附剂再生性差等。因此开发更多效率高、成本低、再生性好的固体吸附剂具有重要意义。

收稿日期: 2017-03-15 网络出版日期: 2017-06-21

作者简介: 魏秋云(1989-),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事分子模拟方面的研究。

通信作者: 张丽, E-mail: yazi5@163.com

近年来,金属有机骨架材料(Metal organic frameworks, MOFs)作为一种新型多孔材料受到广泛关注。该材料是由金属离子或含氧金属团簇(通常称为次级构造单元)与有机配体通过配位键自组装形成的纳米晶体材料,具有周期性三维网状结构。MOFs材料因具有较高的比表面积和孔隙率、可调的孔道结构以及较高的热稳定性和化学稳定性等优点<sup>[12]</sup>,目前该类材料在气体吸附与分离<sup>[13-20]</sup>、催化<sup>[21-23]</sup>、传感<sup>[24-26]</sup>、药物输送<sup>[27-30]</sup>等方面体现出较好的应用前景。近年来MOFs材料被广泛应用于气体混合物进行吸附与分离领域,如CO<sub>2</sub>的捕获<sup>[31]</sup>、H<sub>2</sub>的储存<sup>[32]</sup>、CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[18]</sup>和H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>的分离等。相比其他微孔材料,MOFs材料具有吸附量大、选择性好、稳定性好等优点,因此也被认为是最有前途的可用于硫化物吸附与分离的新型微孔材料。

金属离子与有机配体配位时可以形成饱和金属位点和不饱和金属位点,不饱和金属位点易于和溶剂分子及吸附质分子结合,降低MOFs材料的稳定性或影响吸附质分子在该类MOFs材料中的吸附与分离行为。其中最为典型的不饱和金属位点的MOFs材料为2,5-二羟基-1,4-对苯二甲酸配体(2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate, DOBDC)和金属离子M<sup>II</sup>(Co、Ni、Mg等)配位形成的微孔材料,即M-DOBDCs系列材料。近年来许多研究表明,M-DOBDCs系列材料中的不饱和金属位点将影响H<sub>2</sub><sup>[33]</sup>、CH<sub>4</sub><sup>[34]</sup>以及CO<sub>2</sub><sup>[35]</sup>等在其中的存储性能,且不饱和金属位点与气体分子之间的相互作用越强,该类材料对气体的捕获能力越强。

近年来,许多研究者致力于研究含不饱和金属位点的MOFs材料对硫化物吸附与分离的影响。例如,Britt等<sup>[36]</sup>利用动态突破法测定了室温下6种MOFs材料对SO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等有害气体的捕获与分离性能。研究表明,SO<sub>2</sub>在含Zn不饱和位点的MOF-74中动态吸附量(约3.1 mol/kg)最佳,SO<sub>2</sub>在MOF-74中的吸附量相比于其在BPL型活性炭中增加了6倍;而SO<sub>2</sub>在含Cu不饱和位点的MOF-199(也称Cu-BTC)中的吸附量与其在BPL型活性炭中的吸附量相近。此外,其他几种有害气体在含不饱和金属位点的MOFs材料中的吸附量也有所改善,尤其在MOF-199表现更为显著。该课题组还探讨了烟道气中SO<sub>2</sub>在这6种MOFs材料对中的分离行为,研究表明,MOF-74对烟道气中SO<sub>2</sub>具有最优的分离效果,其次为MOF-199,即MOFs材料含有的不饱和金属位点有利于提高

SO<sub>2</sub>的选择性。这是由于不饱和金属位点可以充当路易斯酸位点,有效增强其与SO<sub>2</sub>之间的相互作用,从而导致SO<sub>2</sub>在其中的吸附量较大,进而提高了该材料对SO<sub>2</sub>的分离性能。Glover等<sup>[37]</sup>利用动态突破实验探讨了SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等有害气体在含不饱和金属位点的M-MOF-74(M=Zn、Co、Ni以及Mg)系列材料中的吸附/分离行为,研究发现,SO<sub>2</sub>在M-MOF-74(M=Zn、Co、Ni以及Mg)系列材料中饱和吸附量从大到小依次为:Mg-MOF-74、Co-MOF-74、Zn-MOF-74、Ni-MOF-74,其中在Mg-MOF-74中的最大动态吸附量为1.60 mol/kg。此外,该课题组还利用动态突破曲线探讨室温下SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气在M-MOF-74系列材料中的分离性能,研究结果表明,Mg-MOF-74对混合气体中SO<sub>2</sub>具有较好的分离效果。由此可见,MOFs材料中不饱和金属位点有利于提高该材料对硫化物的吸附与分离性能。

近年来,随着计算机技术的迅速发展,分子模拟方法广泛用于研究MOFs材料对气体的吸附与分离。例如,Sun等<sup>[38]</sup>和Peng等<sup>[39]</sup>采用分子模拟方法研究了MOFs和沸石材料对烟道气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的分离性能,研究结果表明:SO<sub>2</sub>在含不饱和金属位点的Mg-MOF-74中的工作容量最大,Mg-MOF-74对烟道气中SO<sub>2</sub>具有较优的分离效果。最近,Yu等<sup>[40]</sup>则进一步采用巨正则蒙特卡罗模拟(Grand canonical Monte Carlo, GCMC)方法评估了烟道气中的SO<sub>2</sub>对Cu-BTC捕获CO<sub>2</sub>的影响,研究结果发现:高压下烟道气中的SO<sub>2</sub>会减小Cu-BTC对CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性,这是由于SO<sub>2</sub>与Cu-BTC之间的相互作用更大所致。

综上所述,目前主要通过测定吸附等温线及动态突破实验评估MOFs材料对硫化物的吸附分离性能,对于MOFs材料用于SO<sub>2</sub>的吸附与分离的研究仍不够深入,难以从分子尺度上获得微观性质及相互作用机制,例如MOFs材料与硫化物之间的相互作用、硫化物在MOFs材料中吸附位点等问题目前并不清晰。近年发展起来的分子模拟技术可以有效评估MOFs材料对硫化物的吸附与分离性能,还能进一步揭示MOFs材料与吸附质分子之间的相互作用等微观信息,获得MOFs材料的结构与吸附分离性能之间的构效关系。因此本文采用分子模拟来探讨含有不饱和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中SO<sub>2</sub>的吸附与分离行为,揭示金属离子对烟道气中SO<sub>2</sub>吸附/分离性能的影响,为MOFs材料设计提供理论指导。

## 1 模型与模拟过程

### 1.1 MOFs 材料模型及结构性质

#### 1.1.1 MOFs 材料模型

选择不同金属离子的 M-DOBDCs (M=Zn、Co、Ni 以及 Mg) 系列材料为吸附剂, 探讨金属离子对  $\text{SO}_2$  吸附分离性能的影响。其中, Zn-DOBDC 是最早报道的含有不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料, M-DOBDCs 系列材料由有机配体 2,5-二羟基-1,4-对苯二甲酸与二价金属离子  $\text{M}^{II}$  (Mg, Co, Ni 以及 Zn) 自组装而成, 该类材料具有一维六边形的孔道结构。上述 MOFs 材料的晶体结构从英国剑桥数据库 (Cambridge crystallographic data centre, CCDC) 获得, 除去溶剂分子等多余信息, 依据晶体结构数据构建 MOFs 结构, 并利用分子力学方法对该 MOFs 材料的结构进行优化, 具体优化过程为: 优化前先固定 MOFs 材料晶体结构所有原子的位置, 然后以 MOFs 材料的晶胞参数和原子位置为变量, 采用综合法 (Smart minimizer) 进行能量最小化计算, 从而得到较稳定的晶体结构。

#### 1.1.2 MOFs 材料的结构性质

吸附质在 MOFs 材料中的吸附行为与 MOFs 材料的结构性质 (孔隙率、比表面积、孔径分布) 密切相关, 本文所探讨 M-DOBDCs 系列 MOFs 材料的结构性质 (孔隙率、比表面积、孔径分布) 见表 1, 从表中可以看出 Mg-DOBDC 的比表面积最大, 达  $1718 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 1 MOFs 材料的结构性质

MOFs 材料	孔隙率/%	比表面积 /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/nm
Mg-DOBDC	0.69	1718	1.04
Co-DOBDC	0.70	1158	1.03
Ni-DOBDC	0.68	1112	1.01
Zn-DOBDC	0.70	988.0	0.98

### 1.2 势能模型与力场参数

吸附质分子与吸附剂以及吸附质分子之间的相互作用能是通过描述范德华非键作用的 Lennard-Jones (LJ) 相互作用势能与静电作用的库仑力势能加和获得的, 具体的数学表达式如式 (1) 所示:

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

其中:  $r_{ij}$  代表原子  $i$  和原子  $j$  之间的距离,  $\epsilon_{ij}$  和  $\sigma_{ij}$  分别代表原子的 LJ 势能参数,  $q_i$  和  $q_j$  分别为原子  $i$  和原子  $j$  所带的电荷;  $\epsilon_0$  为有效介电常数。不同原子

之间的 LJ 势能参数采用 Lorentz-Berthelot (LB) 混合规则计算<sup>[41]</sup>。

MOFs 材料中骨架原子的 LJ 作用参数来自 DREIDING<sup>[42]</sup> 力场, 但是对于 DREIDING 力场缺失的原子, 如 Co、Mg、Ni 原子, 其作用参数来自 UFF<sup>[43]</sup> 力场。MOFs 材料各骨架原子的 LJ 作用参数及所属力场见表 2。MOFs 材料中骨架各类型的原子的电荷基于仲崇立课题组<sup>[44]</sup> 发展的基于原子连接性贡献法 (Connectivity-based atom contribution, CBAC) 获得, M-DOBDCs 材料相同原子所处的环境不同, 电荷不同, 本文对 M-DOBDCs 材料中不同原子类型进行分类并编号, 结果如图 1 所示, M-DOBDCs 骨架结构中不同类型原子的电荷见表 3。对于吸附质分子  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  分子, 其电荷和 LJ 相互作用势能参数均来自 TraPPE 力场, 该力场对于气-液共存体系有很好的适用性<sup>[45]</sup>, 对于  $\text{SO}_2$  而言, 本文采用 Okolic 等<sup>[46]</sup> 发现的三位点的 LJ 模型来描述。在模拟过程中,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  采用三位点 LJ 位点势能模型, 其 LJ 相互作用势能参数和原子电荷见表 4。

表 2 M-DOBDCs 材料中骨架原子的 LJ 作用参数及所属力场

原子类型	$\epsilon/k_B/K$	$\sigma/\text{nm}$	力场类型
C	47.90	0.347	DREIDING
H	7.64	0.285	DREIDING
O	48.20	0.303	DREIDING
Zn	27.70	0.404	DREIDING
Co	7.05	0.256	UFF
Mg	55.90	0.269	UFF
Ni	7.55	0.253	UFF

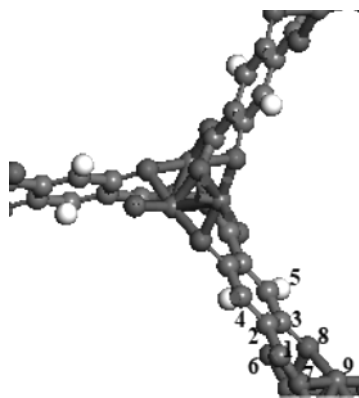


图 1 M-DOBDCs 材料中不同类型原子的示意图

注: 数字 1—4 表示 C 原子, 5 表示 H 原子, 6—8 表示 O 原子, 9 表示金属原子 (M)。

表 3 M-DOBDCs 材料中不同类型原子的电荷

MOFs 材料	原子编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg-DOBDC	0.800 (C)	-0.260 (C)	0.490 (C)	-0.280 (C)	0.200 (H)	-0.710 (O)	-0.910 (O)	-0.780 (O)	1.46 (Mg)
Co-DOBDC	0.830 (C)	-0.290 (C)	0.320 (C)	-0.110 (C)	0.180 (H)	-0.680 (O)	-0.650 (O)	-0.730 (O)	1.14 (Co)
Ni-DOBDC	0.710 (C)	-0.240 (C)	0.360 (C)	-0.200 (C)	0.170 (H)	-0.680 (O)	-0.620 (O)	-0.680 (O)	1.10 (Ni)
Zn-DOBDC	0.770 (C)	-0.290 (C)	0.330 (C)	-0.150 (C)	0.170 (H)	-0.660 (O)	-0.670 (O)	-0.700 (O)	1.21 (Zn)

表 4 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> LJ 相互作用  
势能参数和原子电荷

组分	位点	$\epsilon/k_B/K$	$\sigma/nm$	$q/e$
SO <sub>2</sub>	S	146.0	0.362	0.471
	O	57.4	0.301	-0.235
N <sub>2</sub>	N	36.0	0.331	-0.482
	com	—	—	0.964
CO <sub>2</sub>	C	27.0	0.280	0.700
	O	79.0	0.305	-0.350

### 1.3 模拟细节

本文采用巨正则蒙特卡罗模拟方法来研究含不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料对 SO<sub>2</sub> 的吸附与分离行为,混合物中  $M_{SO_2} : M_{N_2} : M_{CO_2}$  设定为 0.002 : 0.848 : 0.150,与工业中烟道气一致。模拟过程中,温度设置为 313 K。烟道气中 SO<sub>2</sub> 的分离过程采用真空变压吸附(Vacuum pressure swing adsorption,VSA),在 VSA 过程中吸附压力为 1.0 bar,脱附压力为 0.1 bar。LJ 相互作用的截断半径为 1.28 nm,模拟盒子的边长大于截断半径的 2 倍。对于每一个状态点,GCMC 模拟的步长设定为  $1 \times 10^5$  步获得平衡,再运行  $1 \times 10^5$  步进行结果统计。模拟过程中,为了评估含有不同金属离子的 M-DOBDCs 系列 MOF 材料对烟道气中 SO<sub>2</sub> 的分离性能,计算了该微孔材料对混合气中 SO<sub>2</sub> 的相对选择性系数,该系数定义如下:

$$S_{a/b} = \frac{x_a/x_b}{y_a/y_b} \quad (2)$$

式中: $x_a$  和  $y_a$  分别为物质 a 在吸附相和本体相中的摩尔分数。工作容量(Working capacity,W)是评估分离性能的另一个重要参数,为了评估不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料对烟道气中 SO<sub>2</sub> 的分离性能,计算了 VSA 过程中该微孔材料的 SO<sub>2</sub> 工作容量( $W_{SO_2}$ ),用数学表达式表示:

$$W_{SO_2} = N_{SO_2}^{ads} - N_{SO_2}^{des} \quad (3)$$

式中: $N_{SO_2}^{ads}$  和  $N_{SO_2}^{des}$  分别为吸附压力和脱附压力下

混合气中 SO<sub>2</sub> 在 DOBDCs 系列材料中的吸附量,单位为 mol/kg。

吸附热可以反映吸附质和吸附剂及吸附质与吸附质之间的相互作用的强弱,在模拟过程中统计了吸附热( $Q_{st}$ ),吸附热的数学统计式如式(4)所示:

$$Q_{st} = RT - \frac{\langle VN \rangle - \langle V \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (4)$$

式中: $V$  表示体系的总势能, $N$  表示蒙特卡罗模拟的分子数,尖括号表示求系综平均。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属离子对 SO<sub>2</sub> 吸附性能的影响

为揭示金属离子对 SO<sub>2</sub> 吸附性能的影响,模拟了 313 K 时 SO<sub>2</sub> 分子在 M-DOBDCs (M = Zn、Co、Ni 以及 Mg) 材料中的吸附等温线,结果如图 2 所示。从图 2 中可发现,吸附等温线变化趋势一致,SO<sub>2</sub> 在 M-DOBDCs 中的吸附量随着压力的增加,首先迅速增加,然后逐步达到平衡。当压力小于 0.1 bar 时,SO<sub>2</sub> 在不同金属离子的 M-DOBDCs 系列材料中的吸附顺序从大到小依次为 Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC,这可能是因为低压下 Zn-DOBDC 与 SO<sub>2</sub> 之间的相互作用较大的缘故。

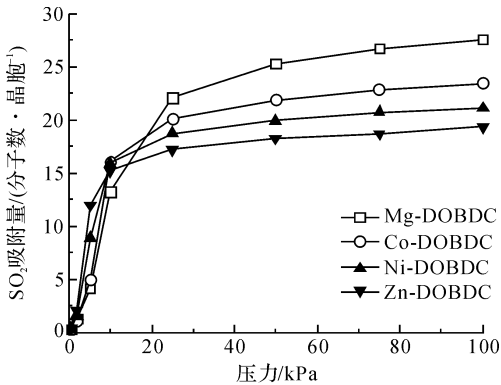


图 2 313 K 时 SO<sub>2</sub> 在不同金属离子的 M-DOBDCs 系列材料中的吸附等温线



吸附热大小可以反映吸附质与吸附剂间相互作用的强弱,为了揭示吸附质与吸附剂间相互作用,统计了 313 K 及低压下  $\text{SO}_2$  在 DOBDCs 系列材料中的吸附热,并与该状态下的吸附量进行关联,结果如图 3 所示。从图 3 中可发现,在较低压力时  $\text{SO}_2$  在 M-DOBDCs 系列材料中的吸附量随着其在该材料中的吸附热的增加呈线性增大的趋势,吸附热大小顺序为: Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC,并且  $\text{SO}_2$  在 Zn-DOBDC 中的吸附热高达 40 kJ/mol,这是因为  $\text{Zn}^{II}$  与 DOBDC 配体中的 1,4-对苯二甲酸根离子配位时形成的“夹角”较大( $\text{Zn}^{II}$ 、 $\text{Ni}^{II}$ 、 $\text{Co}^{II}$ 、 $\text{Mg}^{II}$  与上述羧酸根离子配位时形成的“夹角”分别为  $153.5^\circ$ 、 $133.2^\circ$ 、 $126.4^\circ$  和  $91.7^\circ$ ),从而更有利于 V 型分子  $\text{SO}_2$  接近 Zn 不饱和位点。该吸附热变化趋势与图 2 所示吸附量变化趋势相一致,即  $\text{SO}_2$  分子与 MOFs 材料之间的相互作用越大,吸附热越大,其在 MOFs 材料中的吸附量越大。

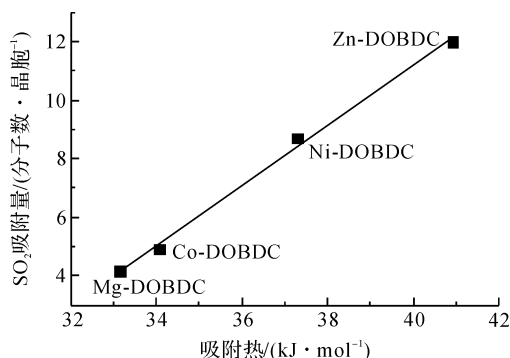
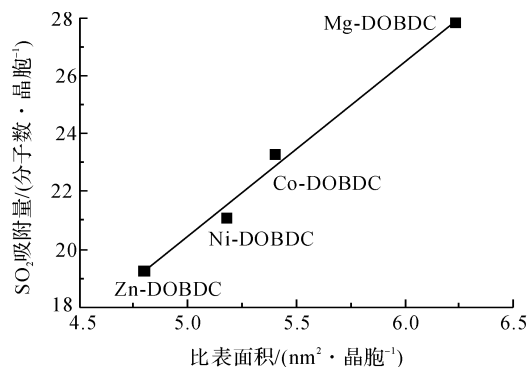


图 3 313 K 及 0.05 bar 时  $\text{SO}_2$  在 M-DOBDCs 材料中的吸附热与吸附量之间的关系曲线

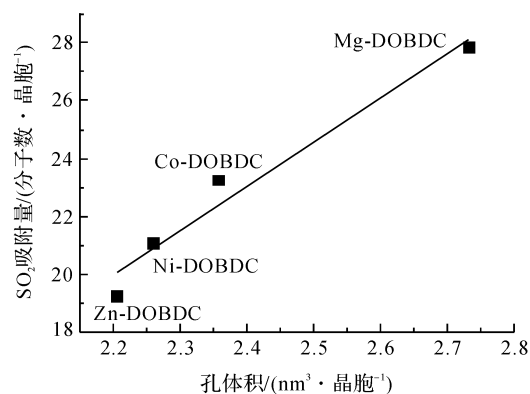
高压下  $\text{SO}_2$  在 M-DOBDCs 材料中的吸附量接近饱和,饱和和吸附量的差异主要与 MOFs 材料的结构性质(比表面积和孔体积)有关。313 K 及 1.0 bar 时  $\text{SO}_2$  在 M-DOBDCs 材料中的吸附量与该类材料结构性质(比表面积和孔体积)之间的关系如图 4 所示。从图 4 不难发现, $\text{SO}_2$  在 M-DOBDCs 材料中的吸附量随着该类材料的比表面积及孔体积呈线性增加,即 M-DOBDCs 材料的比表面积越大、孔体积越高, $\text{SO}_2$  在其中的吸附性能越好。

## 2.2 金属离子对烟道气中 $\text{SO}_2$ 分离性能的影响

MOFs 材料除应具备较优的吸附性能外,还需具备较好的分离性能。为评估 M-DOBDCs 系列材料对烟道气中  $\text{SO}_2$  分离性能,揭示金属离子对分离性能的影响,本文计算了 313 K 及 0.1 bar 时上述含不同金属离子的 MOFs 材料对烟道气中  $\text{SO}_2$  的相对选择性系数,结果如图 5 所示。由图 5 可以发



(a) M-DOBDCs 材料的比表面积与  $\text{SO}_2$  吸附量的关系曲线



(b) M-DOBDCs 材料的体积与  $\text{SO}_2$  吸附量的关系曲线

图 4 313 K 及 1.0 bar 时不同金属离子的 M-DOBDCs 材料的结构性质与  $\text{SO}_2$  吸附量的关系曲线

现, M-DOBDCs 系列材料对  $\text{SO}_2$  的吸附选择性从大到小依次为: Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC,其中 Zn-DOBDC 对烟道气中  $\text{SO}_2$  的分离性能最优,相对选择性系数约为 39.3。 $\text{SO}_2$  在 M-DOBDCs 中的吸附行为受烟道气中  $\text{CO}_2$  及  $\text{N}_2$  组分的影响,进而影响 M-DOBDCs 材料对  $\text{SO}_2$  选择性。M-DOBDCs 系列材料对  $\text{SO}_2$  分离性能的差异主要是由于烟道气中  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  与  $\text{SO}_2$  存在竞争所致, $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中吸附行为不同。

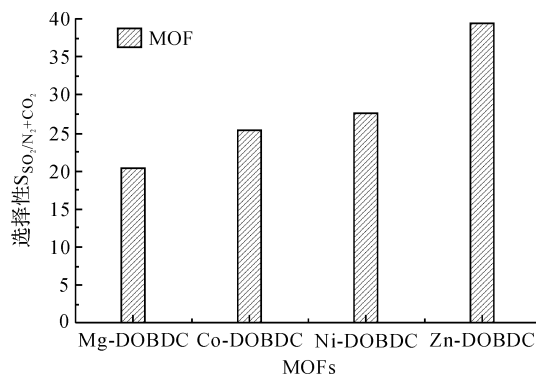


图 5 313 K 及 0.1 bar 下,不同金属离子的 M-DOBDCs 材料对烟道气中  $\text{SO}_2$  选择性

( $M_{\text{SO}_2} : M_{\text{N}_2} : M_{\text{CO}_2} = 0.002 : 0.848 : 0.150$ )

为解释不同金属离子对烟道气中 SO<sub>2</sub> 分离性能的影响,本文中进一步统计了烟道气中 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 各组分在 M-DOBDCs 材料中的吸附量,结果如图 6 所示。研究表明 N<sub>2</sub> 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量相当且较低,这是因为 N<sub>2</sub> 分子为非极性分子,不能有效的与不饱和金属位点结合,导致低压下 N<sub>2</sub> 分子在 M-DOBDCs 材料中吸附量较低。而 CO<sub>2</sub> 在 M-DOBDCs 中的吸附量则存在较大差异,例如 CO<sub>2</sub> 在 Zn-DOBDC 中的吸附量最小,在 Mg-DOBDC 吸附量最大,即在 Zn-DOBDC 体系中 CO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 之间的竞争最小。此外由于烟道气中的 N<sub>2</sub> 分子在 M-DOBDCs 中吸附量较低且数值相当,其对烟道气中 SO<sub>2</sub> 吸附影响不大,而 SO<sub>2</sub> 在 Zn-DOBDC 体系中的吸附量较大,且对其它气体吸附量不高,有效的提高了其对 SO<sub>2</sub> 分离效果。结合表 5 中 0.1 bar 时烟道气各组分(SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>) 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热可知, N<sub>2</sub> 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热较低(约为 11.5~18.6 kJ/mol), CO<sub>2</sub> 在 Zn-DOBDC 材料中的吸附热(24.5 kJ/mol)小于 CO<sub>2</sub> 在其他 M-DOBDCs 材料中的吸附热,而 SO<sub>2</sub> 在 Zn-DOBDC 中的吸附热(46.7 kJ/mol)最大,即 SO<sub>2</sub> 与 Zn-DOBDC 之间较大的相互作用,增加了其对 SO<sub>2</sub> 的捕获,有效提高了 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO<sub>2</sub> 的分离选择性。该结果从相互作用角度也进一步证明在 Zn-DOBDC 体系中 CO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 之间的竞争最小。

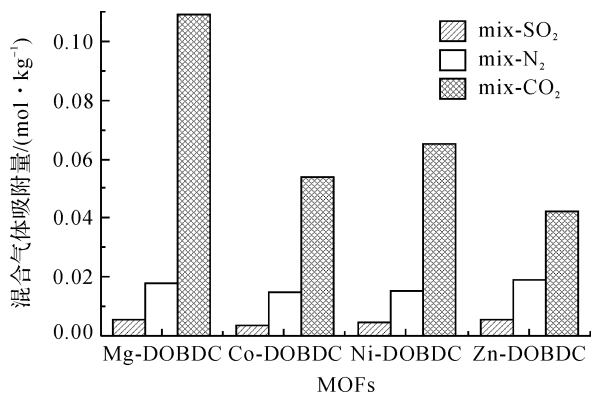


图 6 313 K 及 0.1 bar 下,烟道气中 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中的吸附量 ( $M_{\text{SO}_2} : M_{\text{N}_2} : M_{\text{CO}_2} = 0.002 : 0.848 : 0.150$ )

为揭示 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 混合气在 M-DOBDCs 材料的吸附机制,以 Zn-DOBDC 为例,在模拟过程中统计了 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 混合气在该材料中的密度分布,结果如图 7 所示,SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 主要吸附

在不饱和金属位点周围,可见 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 及 SO<sub>2</sub> 在吸附位点处存在竞争,但是 CO<sub>2</sub> 的四极矩较大,其与 Zn-DOBDC 之间的相互作用较大,所以 Zn-DOBDC 中烟道气中存在的 CO<sub>2</sub> 对 SO<sub>2</sub> 分离起主要影响。对比图 7(a)和图 7(c),不难发现 SO<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 在 Zn-DOBDC 中吸附构象有所不同,从而造成了其密度分布图的差异。其中由于 SO<sub>2</sub> 分子构型为 V 形分子,Zn-DOBDC 材料中金属离子与其配位的羧酸根离子形成的“夹角”约为 153.5°,SO<sub>2</sub> 分子能够以多种构象靠近不饱和金属原子,增加了 SO<sub>2</sub> 与不饱和金属离子接触概率,因此 SO<sub>2</sub> 分子在 Zn-DOBDC 材料中的密度分布图为环绕状(图 7(a))。而 CO<sub>2</sub> 为直线型分子,在吸附过程中为保证吸附质和吸附剂分子之间具有较大的相互作用,只能以一端“进攻”形式靠近不饱和金属位点(图 7(d)),因此 CO<sub>2</sub> 分子在 Zn-DOBDC 材料中吸附位点较为集中(图 7(c))。随着 M-DOBDCs 材料中金属离子的改变,金属离子与羧酸根离子形成的“夹角”逐渐变小,SO<sub>2</sub> 越来越难靠近吸附位点,而 CO<sub>2</sub> 分子与金属离子接触概率则不会因为该 MOF 材料中金属离子和有机配体之间的夹角改变而改变,反而会因为夹角的逐渐变小,CO<sub>2</sub> 能够与有机配体周围更多的原子接触,相互作用增强(例如 CO<sub>2</sub> 分子与 Mg-DOBDC 之间相互作用较强,表 5)。

表 5 0.1 bar 时烟道气中 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热

MOFs 材料	$Q_{\text{st}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Mg-DOBDC	36.9	11.5	28.7
Co-DOBDC	42.7	13.2	26.8
Ni-DOBDC	43.7	13.4	27.4
Zn-DOBDC	46.7	18.6	24.5

在实际应用中,材料除了应具有较好的吸附性能和优良的选择性之外,还需要具有良好的再生性能和较大的处理量。工作容量是反映材料处理量大小及可再生性能优劣的参数,为此文中计算了不同 M-DOBDCs 材料的 SO<sub>2</sub> 工作容量,结果如图 8 所示,可以看出 VSA 过程中, Mg-DOBDC、Zn-DOBDC 具有较高的 SO<sub>2</sub> 工作容量,结合图 4 可知 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO<sub>2</sub> 的选择性最大,可见 Zn-DOBDC 适用于 VSA 过程中烟道气中 SO<sub>2</sub> 的分离。

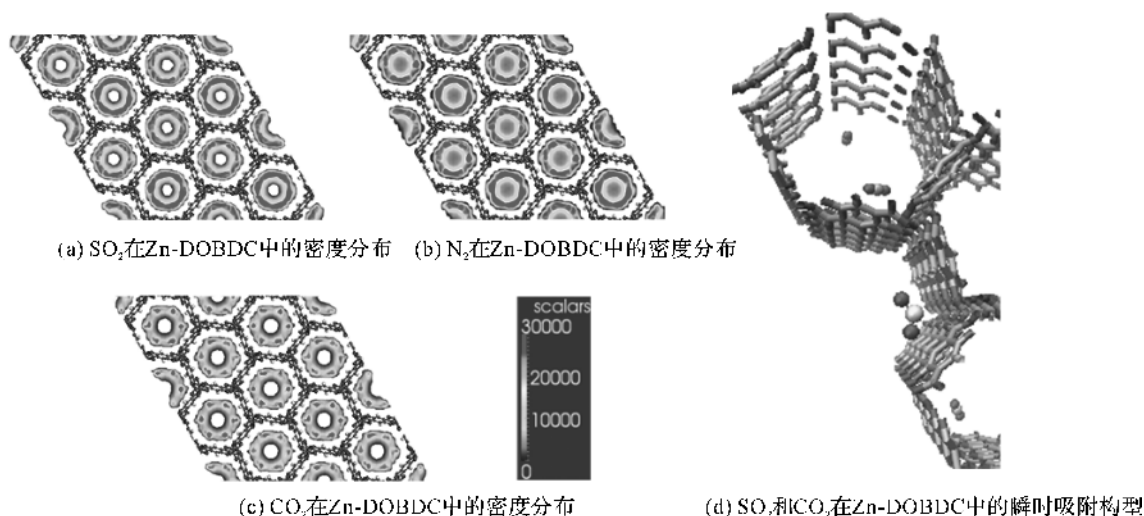


图7 313 K及0.1 bar时烟道气中 $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 在Zn-DOBDC材料中的密度分布以及 $\text{SO}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 在Zn-DOBDC中的瞬时吸附构型

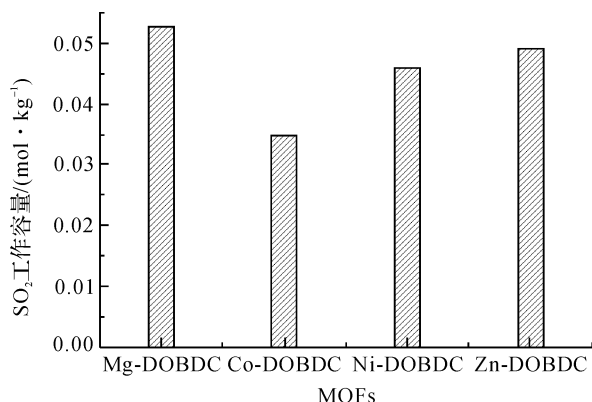


图8 313 K时VSA过程中不同金属离子的M-DOBDCs材料的 $\text{SO}_2$ 工作容量

### 3 结论

本文采用GCMC模拟探讨了含不饱和金属位点的M-DOBDCs材料对 $\text{SO}_2$ 的捕获性能,研究表明,低压下, $\text{SO}_2$ 在M-DOBDCs材料中的吸附性能主要受吸附质和吸附剂之间的相互作用影响, $\text{SO}_2$ 与MOFs材料之间的相互作用越大, $\text{SO}_2$ 在其中的吸附性能越好;高压下, $\text{SO}_2$ 的吸附性能与M-DOBDCs材料的比表面积、孔体积等结构因素密切相关,比表面积、孔体积越大, $\text{SO}_2$ 在其中的吸附性能越好。此外,论文进一步揭示了不同金属离子的M-DOBDCs材料对烟道气中 $\text{SO}_2$ 的分离性能,研究表明,烟道气中 $\text{N}_2$ 在不同金属离子的M-DOBDCs材料中吸附量相当且较低,不同金属离子对烟道气分离性能差异主要由 $\text{CO}_2$ 与 $\text{SO}_2$ 在不同M-DOBDCs中竞争效应不同所致。M-DOBDCs材

料对烟道气中 $\text{SO}_2$ 分离性能和MOFs材料与吸附质之间的相互作用有关。金属离子和有机配体中的羧酸根离子配位时所形成的夹角越大, $\text{SO}_2$ 与M-DOBDCs中的不饱和金属位点之间接触概率越大,相互作用越强,而对于 $\text{CO}_2$ 分子,角度越小则越利于 $\text{CO}_2$ 分子靠近不饱和金属离子,最终导致该材料对烟道气中 $\text{SO}_2$ 的分离性能越好。对于M-DOBDCs材料,综合考虑其对 $\text{SO}_2$ 的吸附量和相对选择系数及工作容量,可知Zn-DOBDC是可用于烟道气中VSA过程 $\text{SO}_2$ 分离的备选材料。

### 参考文献:

- [1] 薛菲,石劲松. 烟气脱硫技术现状与发展建议[J]. 江苏化工,2001,29(2):32-35.
- [2] Davini P.  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivatives[J]. Carbon,2001,39(14):2173-2179.
- [3] Deng H, Yi H, Tang X, et al. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,188:77-85.
- [4] Ridha F N, Manovic V, Macchi A, et al. The effect of  $\text{SO}_2$  on  $\text{CO}_2$  capture by CaO-based pellets prepared with a kaolin derived  $\text{Al}(\text{OH})_3$  binder[J]. Applied Energy, 2012,92:415-420.
- [5] Lu H, Smirniotis P G. Calcium oxide doped sorbents for  $\text{CO}_2$  uptake in the presence of  $\text{SO}_2$  at high temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry

- Research, 2009, 48(11): 5454-5459.
- [6] Sun P, Grace J R, Lim C J, et al. Removal of CO<sub>2</sub> by calcium-based sorbents in the presence of SO<sub>2</sub> [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 163-170.
- [7] Peterson G W, Karwacki C J, Feaver W B, et al. Zirconium hydroxide as a reactive substrate for the removal of sulfur dioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1694-1698.
- [8] Seredych M, Bandosz T J. Effects of surface features on adsorption of SO<sub>2</sub> on graphite oxide/Zr(OH)<sub>4</sub> composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(34): 14552-14560.
- [9] Seredych M, Mabayoje O, Bandosz T J. Involvement of water and visible light in the enhancement in SO<sub>2</sub> adsorption at ambient conditions on the surface of zinc (hydr) oxide/graphite oxide composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 442-453.
- [10] 舒欣, 李春光, 任家君, 等. 国内天然气干法脱硫剂的比较研究 [J]. *广东化工*, 2010(1): 89-90.
- [11] 田正山. 新型湿法脱硫催化剂的开发与性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [12] Ou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [13] Gygi D, Bloch E D, Mason J A, et al. Hydrogen storage in the expanded pore metal-organic frameworks M<sub>2</sub>(dobpdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(4): 1128-1138.
- [14] Savage M, Da Silva I, Johnson M, et al. Observation of binding and rotation of methane and hydrogen within a functional metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(29): 9119-9127.
- [15] Vieira Soares C, Damasceno Borges D, Wiersum A, et al. Adsorption of small molecules in the porous zirconium-based metal organic framework MIL-140A (Zr): a joint computational-experimental approach [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(13): 7192-7200.
- [16] Zhai Q G, Bu X, Mao C, et al. Systematic and dramatic tuning on gas sorption performance in heterometallic metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2524-2527.
- [17] Chen Y P, Liu Y, Liu D, et al. Direct measurement of adsorbed gas redistribution in metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2919-2930.
- [18] Foo M L, Matsuda R, Hijikata Y, et al. An adsorbate discriminatory gate effect in a flexible porous coordination polymer for selective adsorption of CO<sub>2</sub> over C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(9): 3022-3030.
- [19] Luo F, Yan C, Dang L, et al. UTSA-74: A MOF-74 isomer with two accessible binding sites per metal center for highly selective gas separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(17): 5678-5684.
- [20] Fu J, Das S, Xing G, et al. Fabrication of COF-MOF composite membranes and their highly selective separation of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(24): 7673-7680.
- [21] Li B, Liu J, Nie Z, et al. Metal-organic frameworks as highly active electrocatalysts for high-energy density, aqueous zinc-polyiodide redox flow batteries [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4335-4340.
- [22] Kim D, Whang D R, Park S Y. Self-healing of molecular catalyst and photosensitizer on metal-organic framework: robust molecular system for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(28): 8698-8701.
- [23] Li P Z, Wang X J, Liu J, et al. A Triazole-containing metal-organic framework as a highly effective and substrate size-dependent catalyst for CO<sub>2</sub> conversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2142-2145.
- [24] He H, Song Y, Sun F, et al. Sorption properties and nitroaromatic explosives sensing based on two isostructural metal-organic frameworks [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(4): 2033-2038.
- [25] Shustova N B, Cozzolino A F, Reineke S, et al. Selective turn-on ammonia sensing enabled by high-temperature fluorescence in metal-organic frameworks with open metal sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(36): 13326-13329.
- [26] Wang Y, Wang L, Chen H, et al. Fabrication of highly sensitive and stable hydroxylamine electrochemical sensor based on gold nanoparticles and metal-metalloporphyrin framework modified electrode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 18173-18181.



- [27] Levine D J, Runcevski T, Kapelewski M T, et al. Olsalazine-based metal-organic frameworks as biocompatible platforms for H<sub>2</sub> adsorption and drug delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32):10143-10150.
- [28] Chowdhuri A R, Singh T, Ghosh S K, et al. Carbon dots embedded magnetic nanoparticles @ chitosan @ metal organic framework as a nanoprobe for pH sensitive targeted anticancer drug delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(26):16573-16583.
- [29] Yang Y, Hu Q, Zhang Q, et al. A large capacity cationic metal-organic framework nanocarrier for physiological pH responsive drug delivery[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2016, 13(8):2782-2786.
- [30] Bloch E D, Queen W L, Chavan S, et al. Gradual release of strongly bound nitric oxide from Fe<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(dobdc) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10):3466-3469.
- [31] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):724-781.
- [32] Suh M P, Park H J, Prasad T K, et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):782-835.
- [33] Zhou W, Wu H, Yildirim T. Enhanced H<sub>2</sub> adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites: strong dependence of the binding strength on metal ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(46):15268-15269.
- [34] Wu H, Zhou W, Yildirim T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M<sub>2</sub>(dhtp): the important role of open metal sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13):4995-5000.
- [35] Caskey S R, Wong-Foy A G, Matzger A J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(33):10870-10871.
- [36] Britt D, Tranchemontagne D, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(33):11623-11627.
- [37] Glover T G, Peterson G W, Schindler B J, et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(2):163-170.
- [38] Sun W, Lin L C, Peng X, et al. Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gases [J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(6):2314-2323.
- [39] Peng X, Cao D. Computational screening of porous carbons, zeolites, and metal organic frameworks for desulfurization and decarburization of biogas, natural gas, and flue gas[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(8):2928-2942.
- [40] Yu J, Ma Y, Balbuena P B. Evaluation of the impact of H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> on postcombustion CO<sub>2</sub> capture in metal-organic frameworks[J]. *Langmuir*, 2012, 28(21):8064-8071.
- [41] Yazaydin A O, Snurr R Q, Park T H, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(51):18198-18199.
- [42] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(26):8897-8909.
- [43] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(25):10024-10035.
- [44] Xu Q, Zhong C. A general approach for estimating framework charges in metal-organic frameworks [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11):5035-5042.
- [45] Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(7):1676-1682.
- [46] Okolic F, Guissani Y, Guillot B. Molecular dynamics simulations of thermodynamic and structural properties of liquid SO<sub>2</sub>[J]. *Molecular Physics*, 1985, 56:239-253.

## Molecular simulation study on adsorption and separation of SO<sub>2</sub> in flue gas by metal organic frameworks with unsaturated metal sites

WEI Qiuyun<sup>1</sup>, SHEN Chongbin<sup>1,2</sup>, KONG Zhe<sup>3</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>

(1. School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Middle School Affiliated to Beijing Normal University, Hangzhou 310002, China;

3. College of Materials & Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Metal Organic Frameworks (MOFs) is considered as the most promising material for absorbing and separating sulfide compounds for its advantages of high specific surface area and porosity, adjustable pore size, and good thermodynamics and chemical stability. In this paper, molecular simulation method was employed to study the adsorption and separation of SO<sub>2</sub> by MOFs with unsaturated metal sites, to reveal the factors influencing the adsorption/separation properties. The research results suggest that, in case of low pressure, the SO<sub>2</sub> absorption property of MOFs depends on the interaction between SO<sub>2</sub> and MOFs, and great interaction between SO<sub>2</sub> and MOFs means high absorption property; in case of high pressure, the SO<sub>2</sub> adsorption property of MOFs is decided by specific surface area and pore volume. The larger the angle between metal ion and organic ligands is, the larger the probability that the SO<sub>2</sub> in flue gas contacts the unsaturated metal sites of M-DOBDCs (M-DOBDCs refer to cellular materials formed by metal ions of M<sup>II</sup> (Co, Ni, Mg, etc.) and 2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate (DOBDC) by means of ligand coordination) is, the greater the interaction between M-DOBDCs and SO<sub>2</sub> in flue gas is, and the better M-DOBDC performs in separating SO<sub>2</sub> in flue gas. The M-DOBDCs containing different metal ions are of similar property of absorbing N<sub>2</sub> in flue gas, and the difference of M-DOBDCs containing different metal ions in the property of separating flue gas is mainly caused by the difference between CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in competitive effect in M-DOBDCs. Zn-DOBDC is a good candidate for separating SO<sub>2</sub> from flue gas in VSA process.

**Key words:** metal organic frameworks; flue gas; adsorption/separation; molecular simulation

(责任编辑:唐志荣)