

以烟雾箱数据考察MCM v3.1 的乙烯和乙炔机理

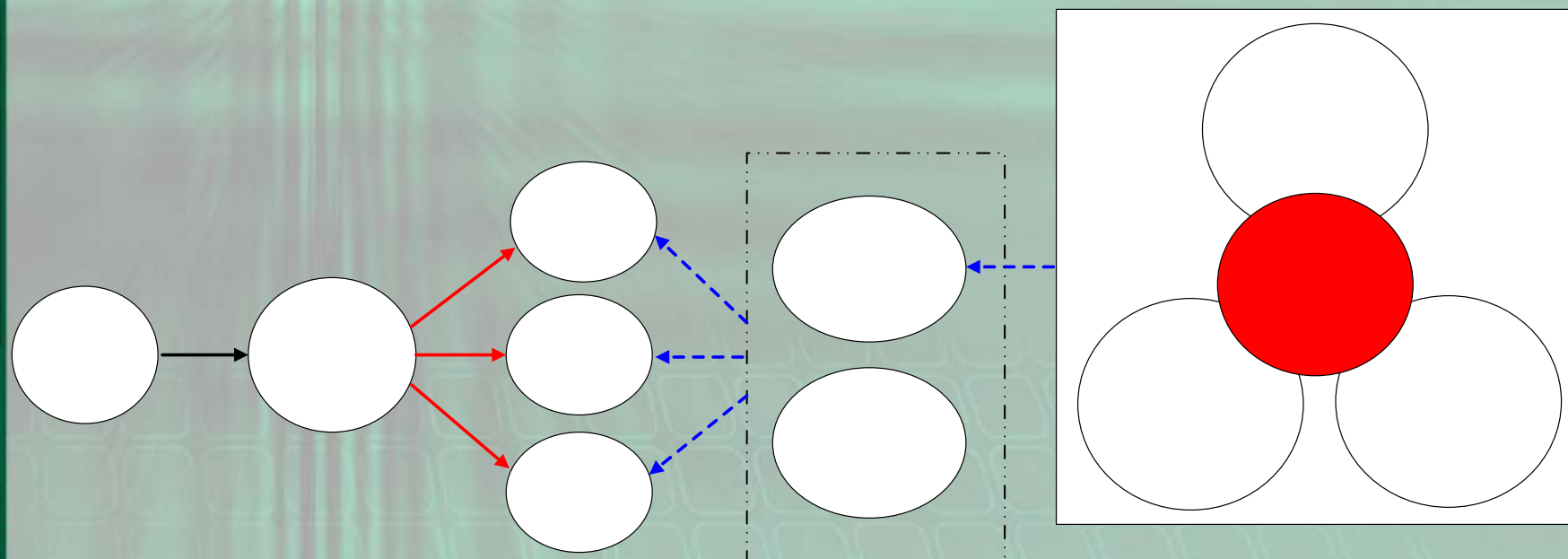
徐永福，石玉珍，贾龙

中国科学院大气物理研究所

大气边界层物理和大气化学国家重点实验室

2009.01 厦门

大气化学机理的发展动力



大气化学机理与模式关系示意图

几种常用大气化学机理

- **CBM (Carbon Bond Mechanism)**
- **SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center)**
- **RADM (Regional Acid Deposition Model)**
- **RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism)**
- **MCM (Master Chemical Mechanism)**

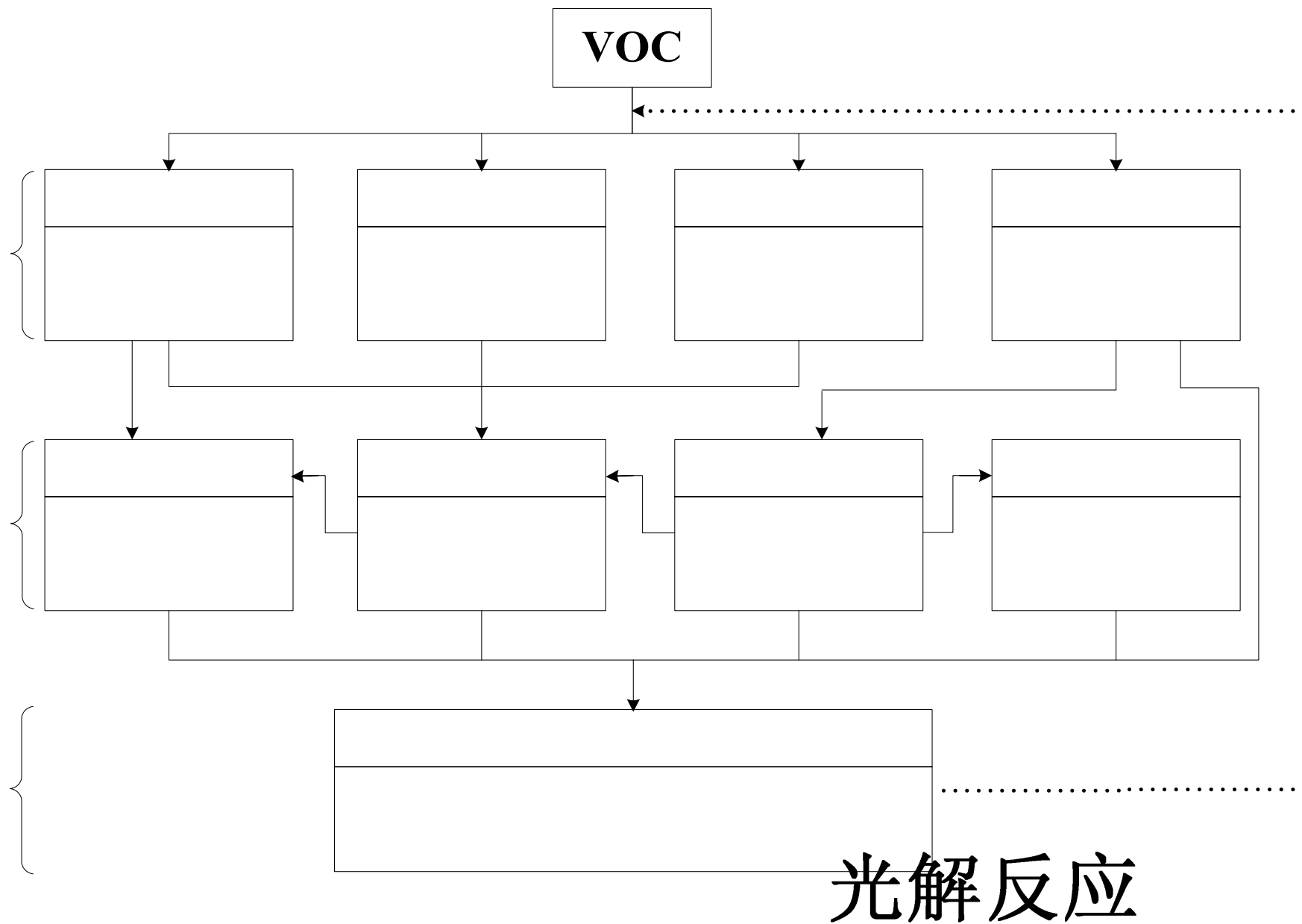
MCM (Master Chemical Mechanism)

MCM与CBM和SAPRC的明显区别：给出的是**单一VOC物种**的**详细**化学机理。

MCM发展概况表

版本	发布时间	非芳香族 人为源 VOC _S	生物源 VOC S 个数	一次 VOC _S 个数	物种 个数	反应 个数
v1	1996	101	1	120	2400	7100
V2	1999	103	2	123	3800	11400
V3	2002	104	3	125	4400	12700
v3.1	2003	114	4	135	5600	13500

MCM化学反应流程图



自由基反应

氧化反应以及

MCM的评估与验证

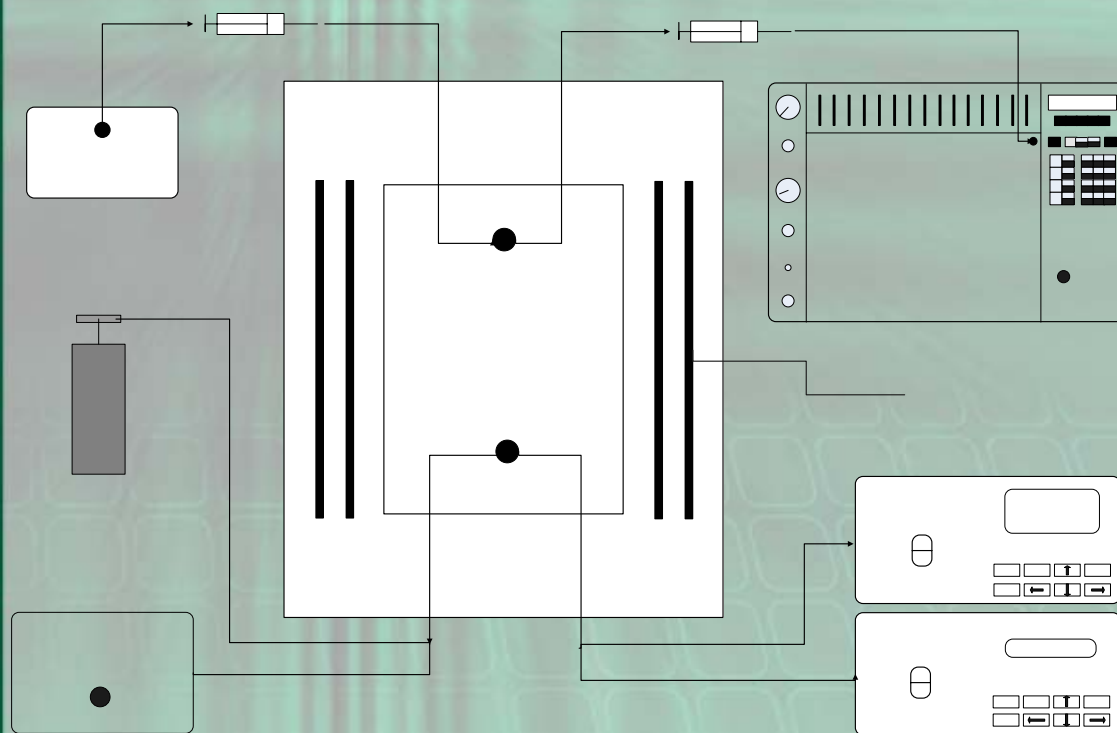
- ▶ MCM中部分物种的子机理已经通过诸如：
 - (1) 西班牙室外烟雾箱EUPHORE;
 - (2) 澳大利亚CSIRO烟雾箱;
 - (3) 美国加利福尼亚州大气污染研究中心(SAPRC)环境烟雾箱的验证。
- ▶ 验证物种包括丁烷、丙烯、1-己烯、1-丁烯、异戊二烯、 α -蒎烯、苯、甲苯、对二甲苯、1,3,5-三甲基苯等。

本实验室开展的个例研究

(1) 乙烯- NO_x 光化学烟雾箱实验及
MCM v3.1 机理模拟;

(2) 乙炔- NO_x MCMv3.1机理模拟.

烟雾箱实验



实验仪器设备及试剂

仪器：NO_x分析仪、O₃分析仪（TE公司）、GC112A气相色谱仪

反应器及辅助设备：100L左右的Teflon材料反应器；F40BLB的黑光灯模拟光源；

试剂：NO₂标准气；乙烯，纯度为99.9%；乙炔，纯度为99.8%。

注射器

160W黑光灯照射下不同乙烯、NO_x初始浓度以及相对湿度下的光化学实验

结论：（1）NO₂初始浓度的影响：实验1和实验2对比，O₃最大值与NO_x呈现正相关，NO₂初始浓度增加48%，O₃最大值增加了22%；

（2）实验2和实验3对比，实验4与实验6对比，结果表明C₂H₄ / NO_x 值对O₃浓度以及最大值出现时刻均有影响；

（3）实验6和实验7对比发现在其他条件相似的前提下，50%的相对湿度得到O₃最大值比相对湿度为7%得到的臭氧最大值高20%左右。

MCMv3.1 乙烯、乙炔子机理模拟

无机反应 (46个)

```

* 5.60D-24*O2*M2*((TIME/300)0-2.6) : O = O3
* 6.00D-24*O2*O2*((TIME/300)0-2.6) : O = O3
* 8.00D-12*EXP(-2060/TEMP) : O + O3 =
* NMT01 : O + NO = NO2
* 5.50D-12*EXP(1.88/TEMP) : O + NO2 = NO
* NMT02 : O + NO2 = NO3
* 2.20D-11*O2*EXP(67/TEMP) : OLD = O
* 1.80D-11*N2*EXP(107/TEMP) : OLD = O
* 1.40D-12*EXP(-1210/TEMP) : NO + O3 = NO2
* 1.40D-13*EXP(-2470/TEMP) : NO2 + O3 = NO3
* 2.20D-23*EXP(520/TEMP)*O2 : NO + NO = NO2 + NO2
* 1.40D-11*EXP(110/TEMP) : NO + NO2 = NO2 + NO2
* 4.50D-14*EXP(-1260/TEMP) : NO2 + NO2 = NO + NO2
* NMT03 + NMT04 : NO2 + NO2 = N2O5
* 2.20D-10*H2O : OLD = OH + OH
* 1.70D-12*EXP(-340/TEMP) : OH + O3 = HO2
* 7.70D-12*EXP(-2100/TEMP) : OH + H2 = HO2
* 1.20D-13*NMT05 : OH + CO = HO2
* 2.20D-12*EXP(-160/TEMP) : OH + H2O2 = HO2
* 2.02D-16*((TIME/300)0+4.57)*EXP(692/TEMP) : HO2 + O3 = OH
* 4.80D-11*EXP(250/TEMP) : OH + HO2 =
* 2.20D-13*NMT06*EXP(600/TEMP) : HO2 + HO2 = H2O2
* 1.20D-22*NMT06*EXP(380/TEMP) : HO2 + HO2 = H2O2
* NMT07 : OH + NO = HONO
* NMT08 : OH + NO2 = HNO3
* 2.00D-11 : OH + NO2 = HO2 + NO2
* 2.60D-12*EXP(270/TEMP) : HO2 + NO = OH + NO2
* NMT09 + NMT10 : HO2 + NO2 = HO2NO2
* 1.20D-12*EXP(270/TEMP) : OH + HO2NO2 = NO2
* 4.00D-12 : HO2 + NO3 = OH + NO2
* 2.50D-12*EXP(260/TEMP) : OH + HONO = NO2
* NMT11 : OH + HNO3 = NO3
* 4.00D-22*EXP(-1000/TEMP)*H : O + SO2 = SO3
* NMT12 : OH + SO2 = HSO3
* 1.20D-12*EXP(-220/TEMP)*O2 : HSO3 = HO2 + SO3
* 6.00D-06 : HNO3 = NA
* 4.00D-04 : H2O5 = NA + NA
* 1.20D-15*H2O : SO3 = S2
* J<1> : O3 = OLD
* J<2> : O3 = O
* J<3> : H2O2 = OH + OH
* J<4> : NO2 = NO + O
* J<5> : NO3 = NO
* J<6> : NO2 = NO2 + O
* J<7> : HONO = OH + NO
* J<8> : HNO3 = OH + NO2
    
```

Part 1

乙烯有机反应 (96个)

```

C2H4 + OH -> HOCH2CH2OH KMT15
C2H4 + NO3 -> ETHENO3O2 2.10D-16
C2H4 + O3 -> HCHO + CH2OOA 9.14D-15*EXP(-2580/TEMP)
HOCH2CH2OH -> ETHGLY 2.00D-12*0.2*RO2
HOCH2CH2OH -> HOCH2CH2O 2.00D-12*0.6*RO2
HOCH2CH2OH -> HOCH2CHO 2.00D-12*0.2*RO2
HOCH2CH2OH + NO -> ETHOHNO3 KRO2NO+0.005
HOCH2CH2OH + HO2 -> HYETHO2H 2.00D-13*EXP(1250/TEMP)
HOCH2CH2OH + NO -> HOCH2CH2O + NO2 KRO2NO+0.995
HOCH2CH2OH + NO3 -> HOCH2CH2O + NO2 KRO2NO3
...
NO3CH2CO2H + OH -> HCHO + NO2 1.68D-13
NO3CH2CO3H + OH -> NO3CH2CO3 3.63D-12
NO3CH2CO3H -> HCHO + NO2 + OH J<41>
NO3CH2PAN -> NO3CH2CO3 + NO2 KBPAN
NO3CH2PAN + OH -> HCHO + CO + NO2 + NO2 1.12D-14
OH + HCOCO2H -> CO + HO2 1.23D-11
HCOCO2H -> HO2 + HO2 + CO J<34>
OH + HCOCO3H -> HCOCOS 1.58D-11
HCOCO3H -> HO2 + CO + OH J<41>
HCOCO3H -> HO2 + CO + OH J<15>
OH + GLYPAN -> CO + CO + NO2 1.22D-11
GLYPAN -> HCOCOS + NO2 KBPAN
    
```

Organic Species = 29, No. of Reactions = 96

乙炔有机反应 (28个)

```

MCM C2H2 + OH -> GLYOX + OH KMT17*0.636
C2H2 + OH -> HCOOH + CO + HO2 KMT17*0.364
MCM GLYOX -> CO + CO + H2 J<31>
OH + GLYOX -> CO + CO + HO2 1.14D-11*0.6
OH + GLYOX -> HCOCOS 1.14D-11*0.4
GLYOX -> HCHO + CO J<32>
NO3 + GLYOX -> HCOCOS + HNO3 KNO3AL*0.4
NO3 + GLYOX -> CO + CO + HO2 + HNO3 KNO3AL*0.6
GLYOX -> CO + CO + HO2 + HO2 J<33>
MCM HCOCOS + OH -> HO2 4.50D-13
MCM HCOCOS -> HCOCO2H 1.00D-11*0.3*RO2
HCOCOS -> CO + HO2 1.00D-11*0.7*RO2
HCOCOS + HO2 -> HCOCO2H + O3 KAPHO2*0.29
HCOCOS + HO2 -> HCOCO3H KAPHO2*0.71
HCOCOS + NO2 -> GLYPAN KFPAN
HCOCOS + NO -> HO2 + CO + NO2 KAPNO
HCOCOS + NO3 -> HO2 + CO + NO2 KRO2NO3*1.60
MCM HCHO -> H2 + CO J<12>
OH + HCHO -> HO2 + CO 1.20D-14*TEMP*EXP(287/TEMP)
NO3 + HCHO -> HNO3 + CO + HO2 5.80D-16
HCHO -> CO + HO2 + HO2 J<11>
MCM OH + HCOCO2H -> CO + HO2 1.23D-11
HCOCO2H -> HO2 + HO2 + CO J<34>
MCM OH + HCOCO3H -> HCOCOS 1.58D-11
HCOCO3H -> HO2 + CO + OH J<41>
HCOCO3H -> HO2 + CO + OH J<15>
MCM OH + GLYPAN -> CO + CO + NO2 1.22D-11
GLYPAN -> HCOCOS + NO2 KBPAN
    
```

Organic Species = 8, No. of Reactions = 28

辅助反应 (3个)

```

NO2 = HONO
O3 -> wall loss
NO2 -> wall loss
    
```

Part 2

Part 3

MCMv3.1 乙烯、乙炔子机理

➤ 乙烯子机理包括29个有机物种和96个反应方程：

(1) 启动反应：乙烯分别与OH自由基、NO₃自由基和O₃反应；

(2) 第一代产物：有机产物为HCHO，
自由基产物包括

HOCH₂CH₂O₂, ETHENO₃O₂, CH₂O₀A

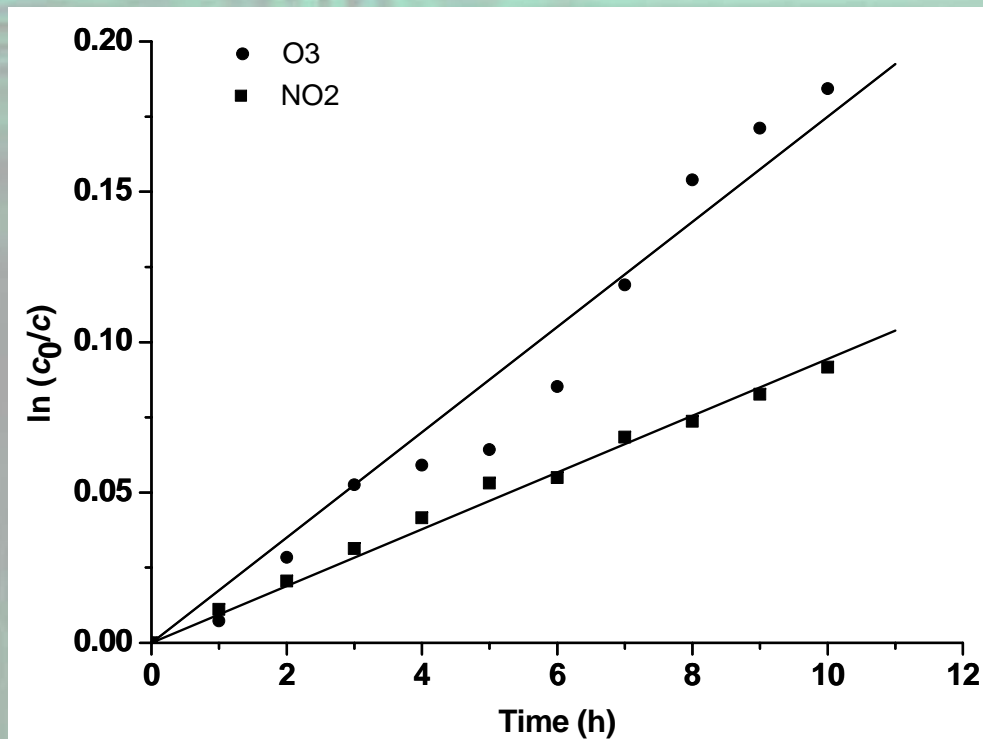
MCMv3.1 乙烯、乙炔子机理

➤ 乙炔子机理包括8个有机物种和28个反应方程：

(1) 启动反应：乙炔只与OH自由基反应；

(2) 第一代产物：有机产物为GLYOX, HCOOH, 无机产物为CO, 自由基产物为HO₂;

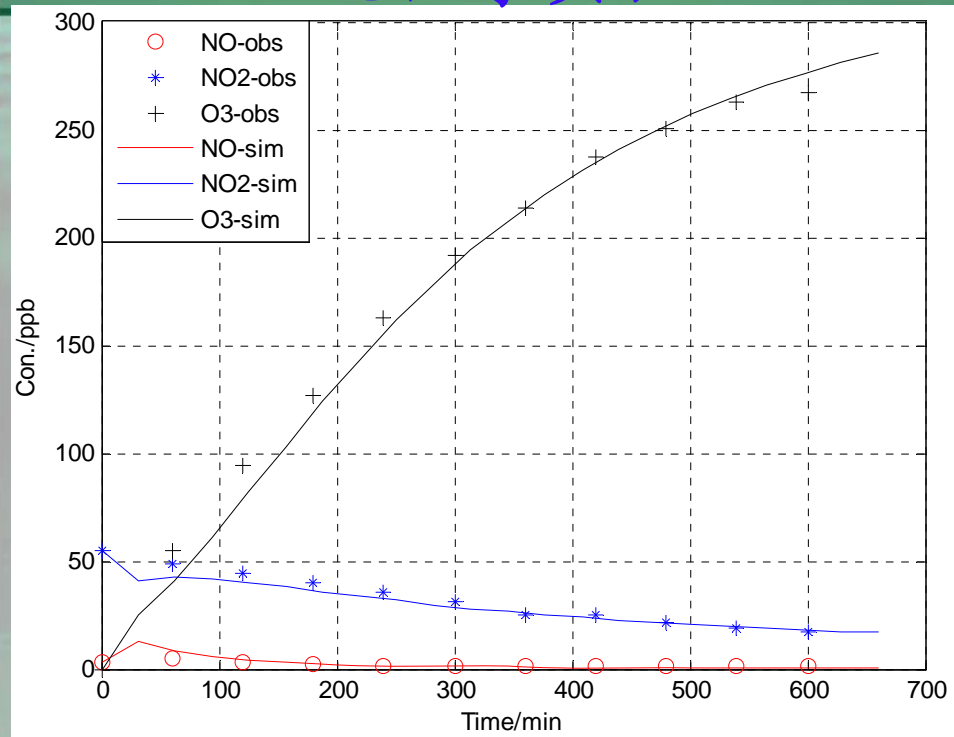
辅助反应包括：（1）O₃壁效应；
（2）NO₂壁效应；（3）NO₂转化为HONO；



O₃和NO₂的壁效应

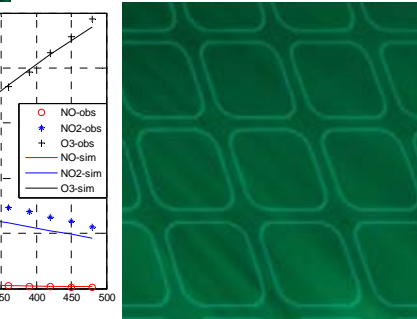
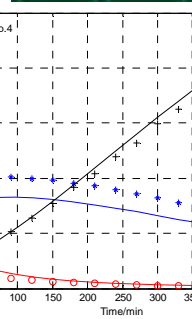
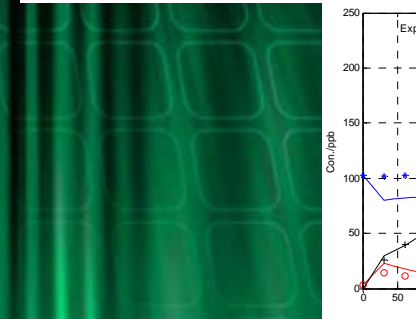
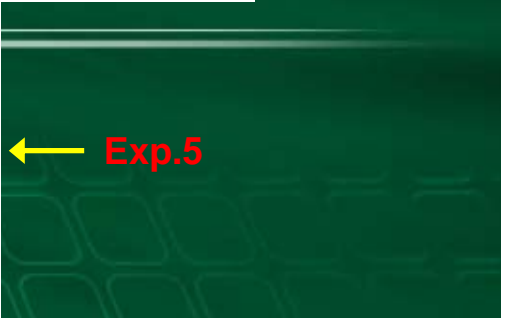
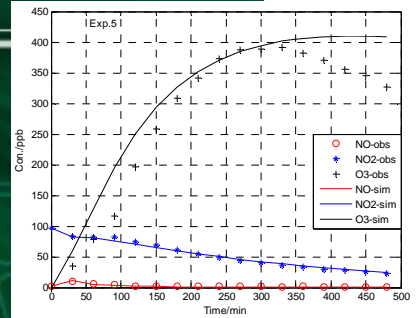
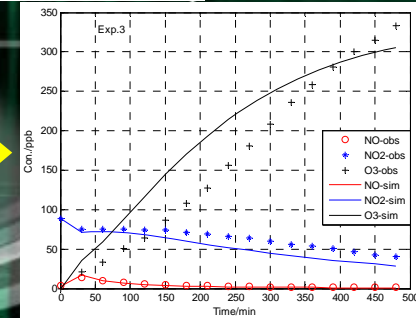
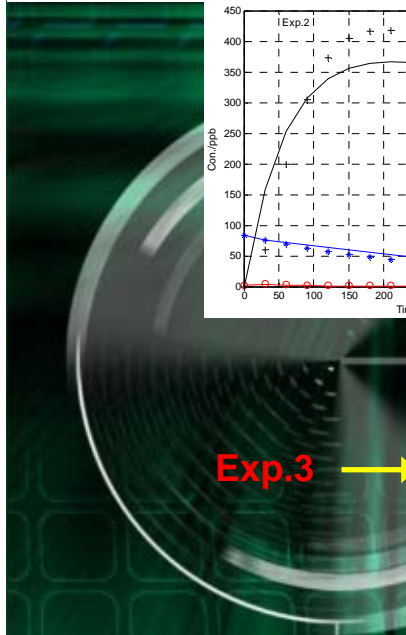
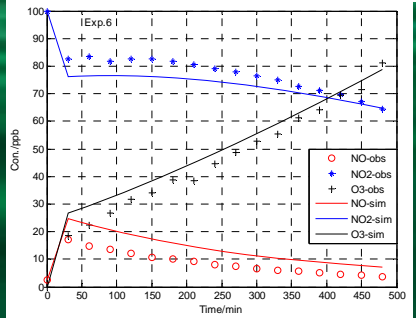
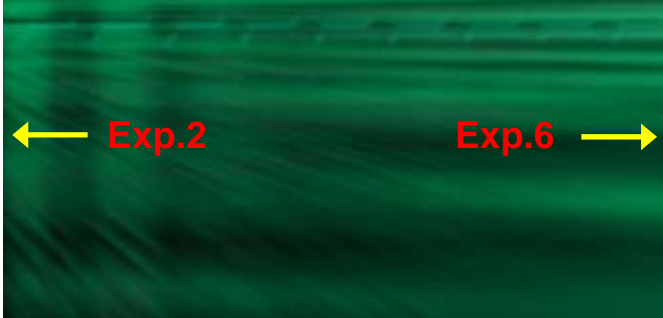
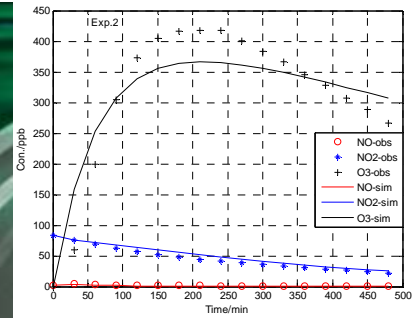
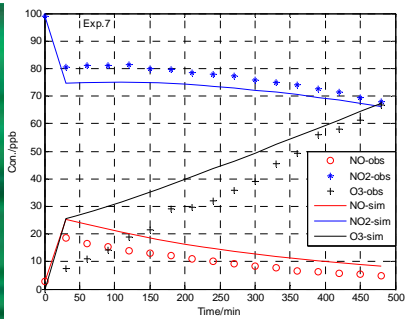
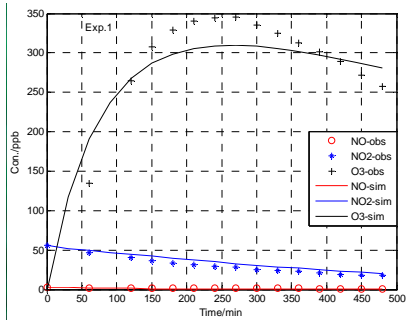
实验得到O₃和NO₂的壁损失速率常数分别为 $2.91 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 和 $1.56 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ，半衰期分别为40h和74h。

➤ HONO生成速率常数的确定方法: CO-NO₂光化学实验



相对湿度为
7%~52%范围
内, $k_{(NO_2 \rightarrow HONO)}$
为 $0.5 \times 10^{-3} \sim$
 $2.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

CO-NO₂光化学实验及MCM无
机反应模拟结果



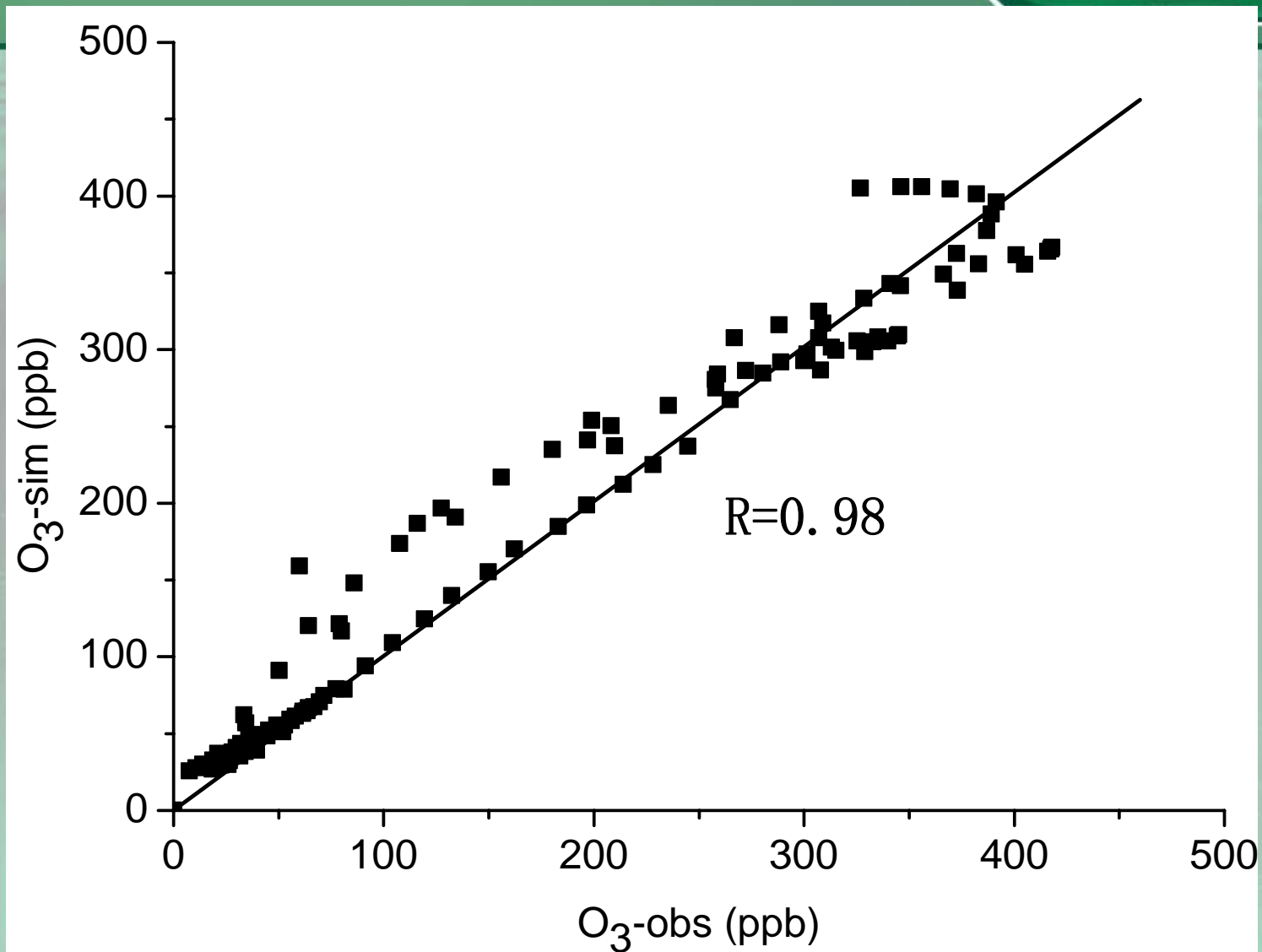
MCM v3.1 乙烯模拟结果与乙烯-NO_x光化学实验

乙烯模拟结果与烟雾箱实验对比

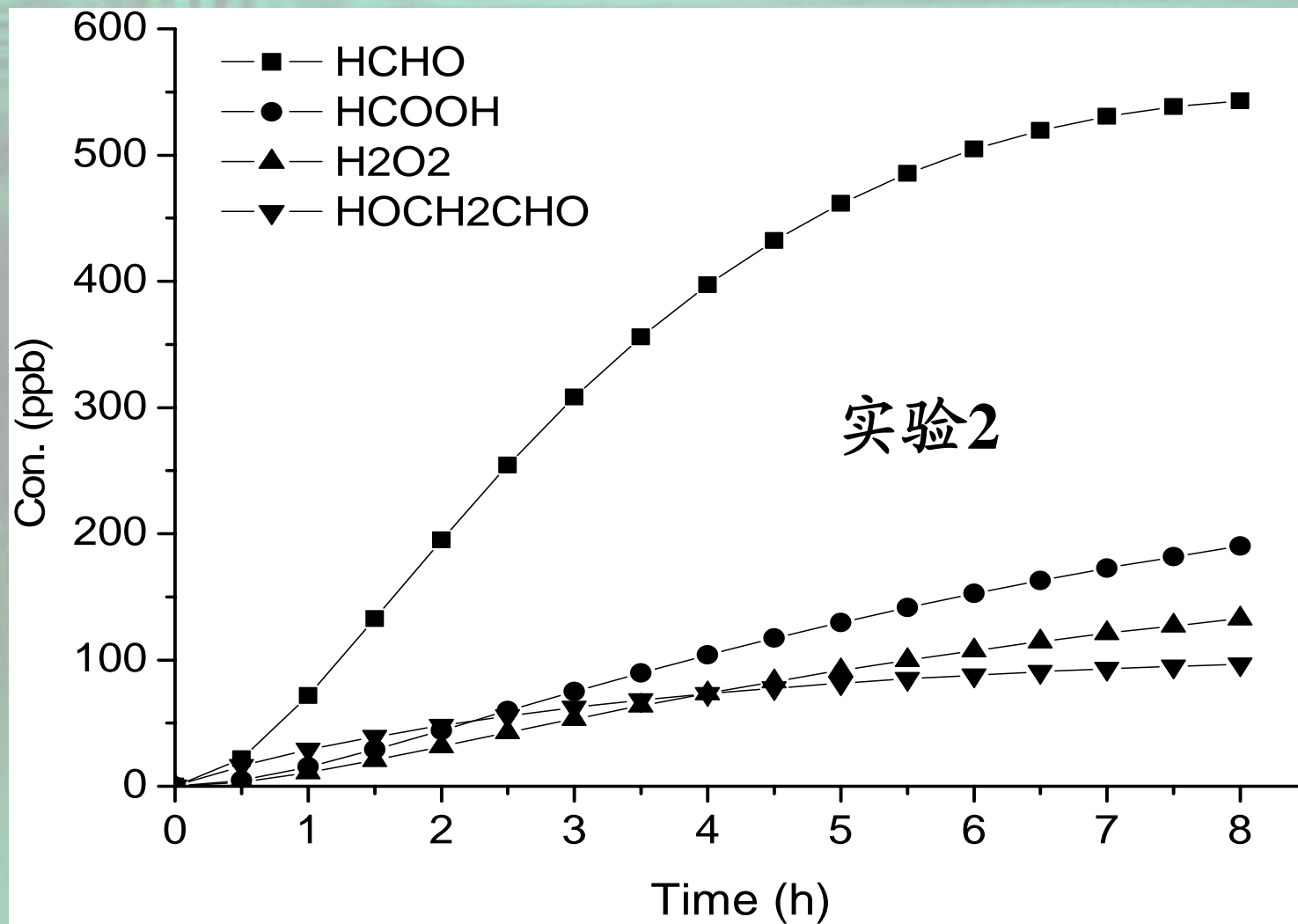
O₃, NO NO₂ 模拟结果与烟雾箱实验的相对偏差的绝对值的平均值

No.	Dev (%)		
	O ₃	NO ₂	NO
Exp.1	10.8	14.6	34.2
Exp.2	18.0	11.0	36.7
Exp.3	37.9	21.2	29.9
Exp.4	3.1	18.0	27.2
Exp.5	17.2	4.2	36.0
Exp.6	11.1	4.9	62.4
Exp.7	50.6	5.3	49.0

乙烯模拟结果与烟雾箱实验对比



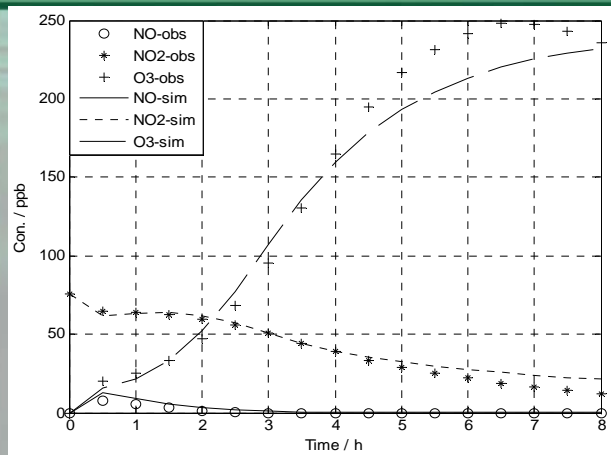
乙烯-NOX光化学的其他产物模拟结果



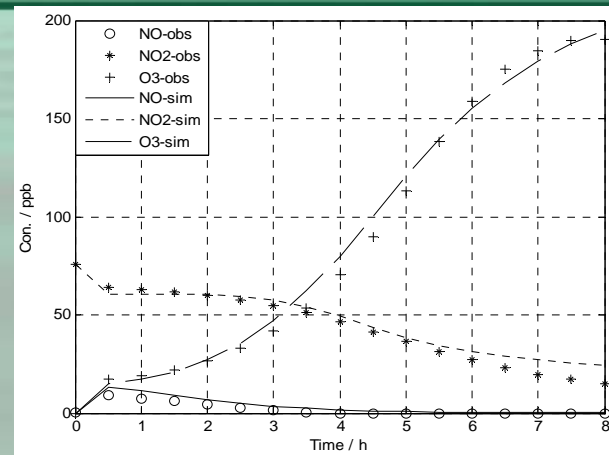
乙炔-NO_x光化学实验初始条件 及结果 (杜林等, 2007)

实验 编号	NO ₂ 初 始 浓度 (ppb)	乙炔初 始 浓度 (ppm)	光照强 度 (W)	乙炔 /NO _x	O ₃ 浓度 最大值 (ppb)	O ₃ 最大 值出现 时间 (h)
1	75.7	14.1	80	186	248.1	6.5
2	76	7.1	80	93	190.1	8
3	37	7.1	80	192	144.9	6.5
4	35.3	7.1	160	201	201.7	4.5

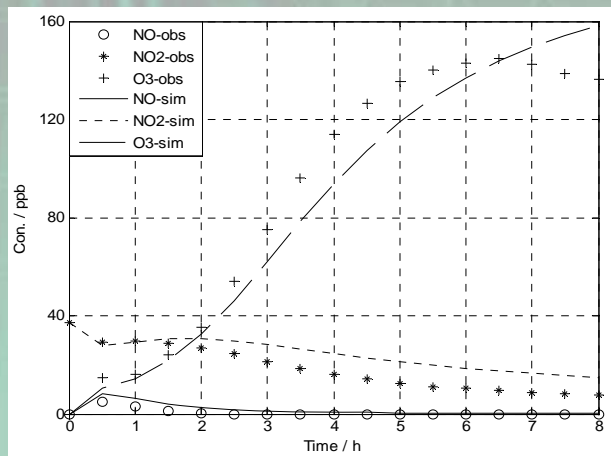
MCMv3.1 乙炔机理模拟结果



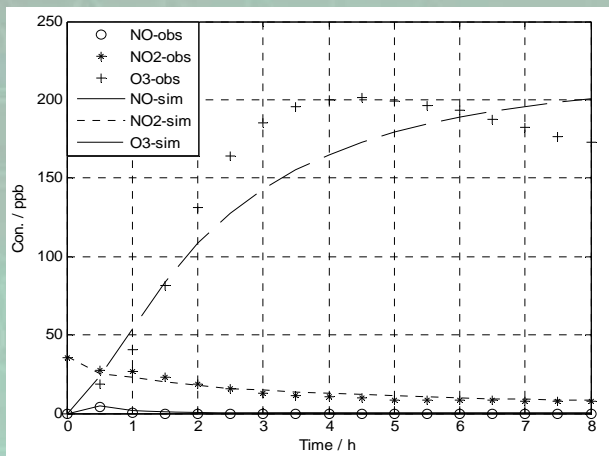
Exp.1



Exp.2



Exp.3



Exp.4

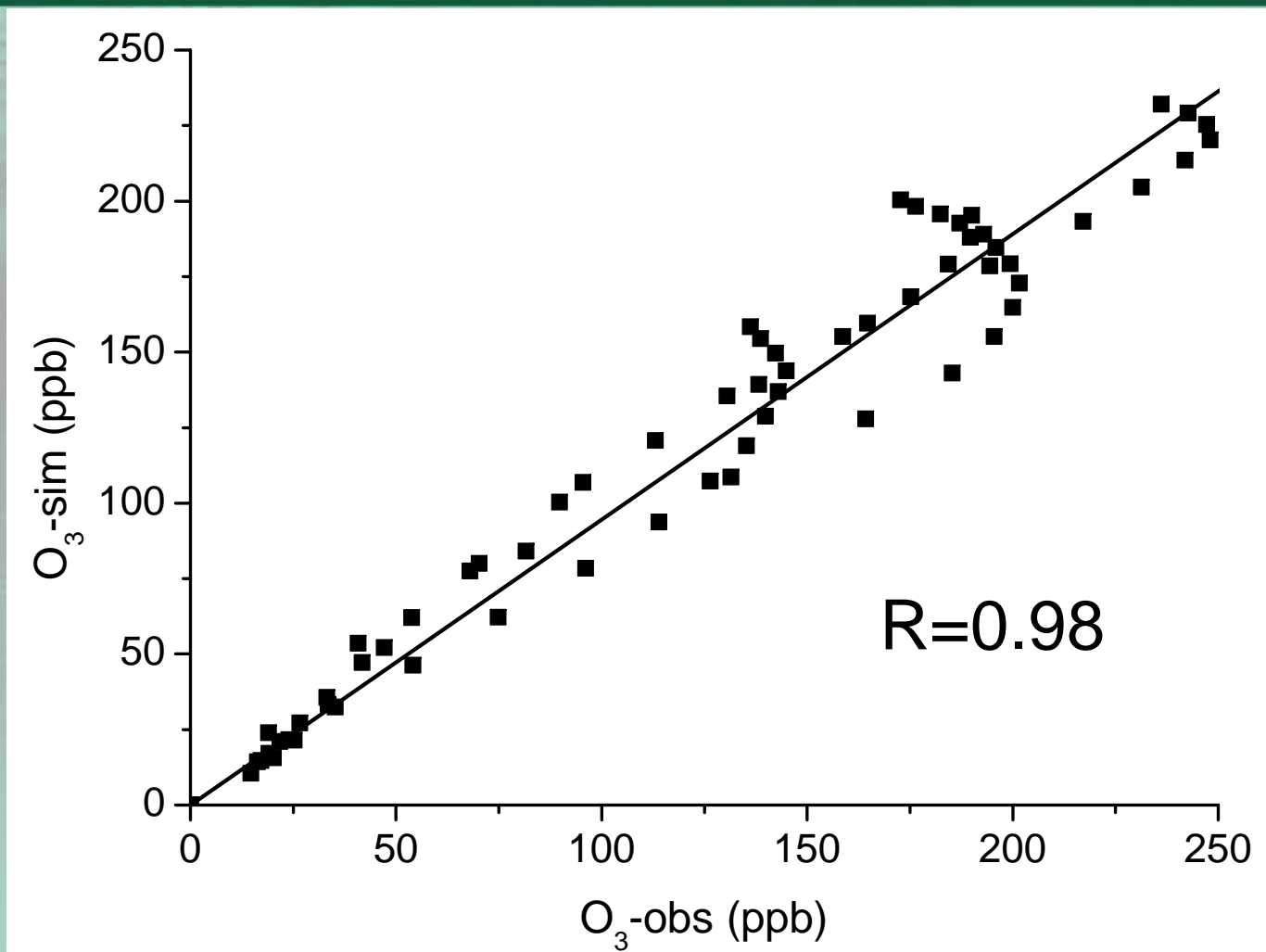
乙炔模拟结果与烟雾箱实验对比

O_3 , NO, NO_2 模拟结果与烟雾箱实验的偏差分析

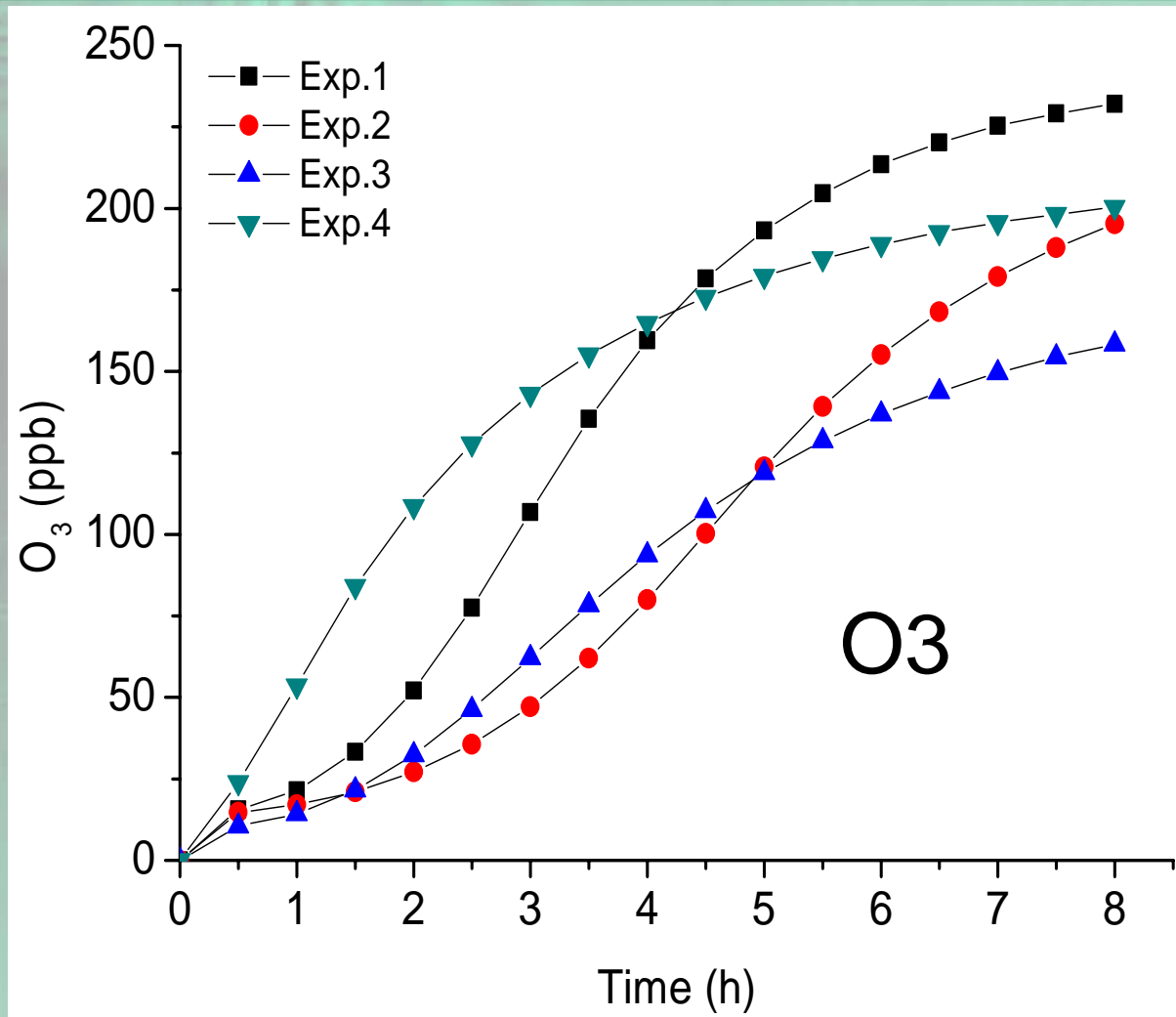
No.	Dev (%)		
	O_3	NO_2	NO
Exp.1	9	17	--
Exp.2	7	14	--
Exp.3	12	49	--
Exp.4	14	15	--

注：NO 的观测值很低

乙炔模拟结果与烟雾箱实验对比



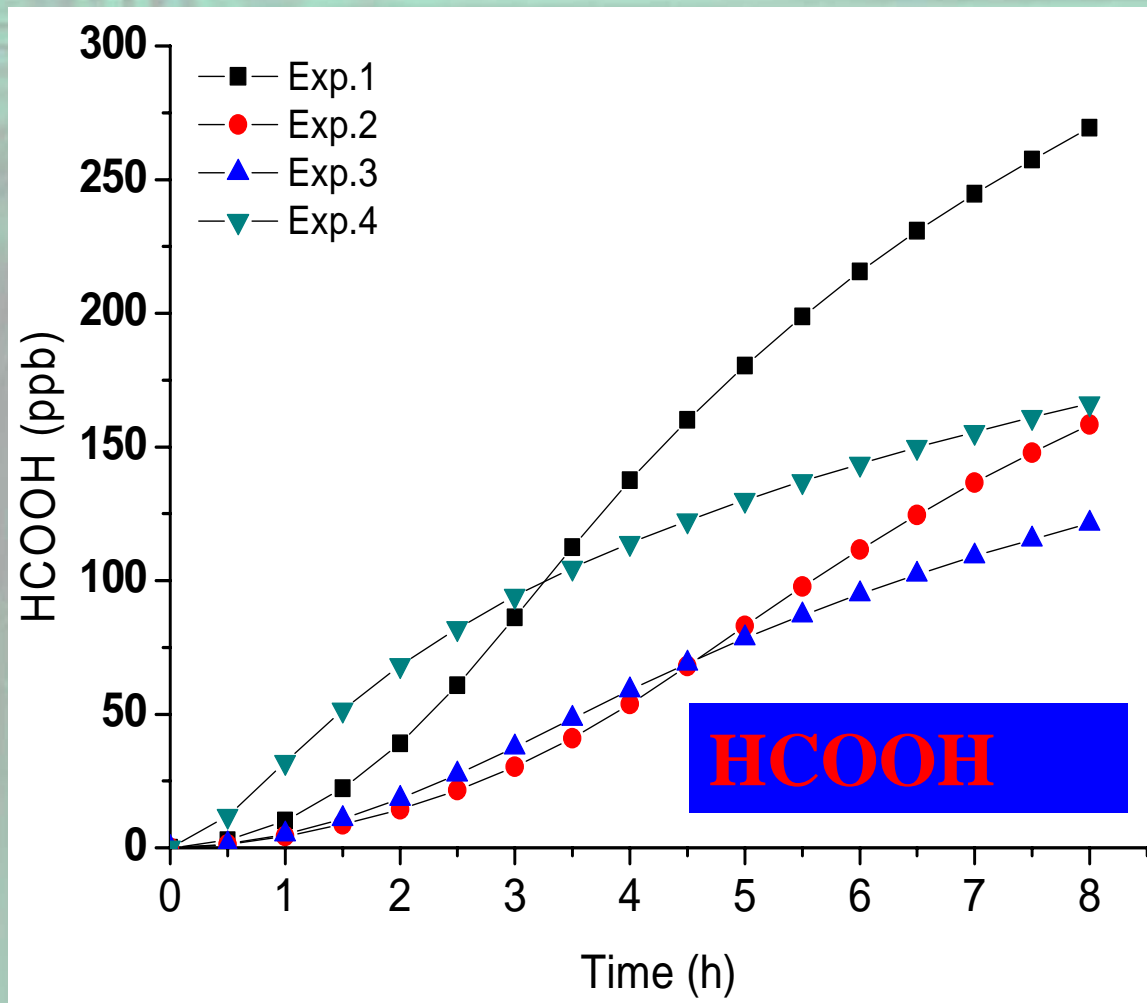
乙炔-NOX光化学的其他产物模拟结果



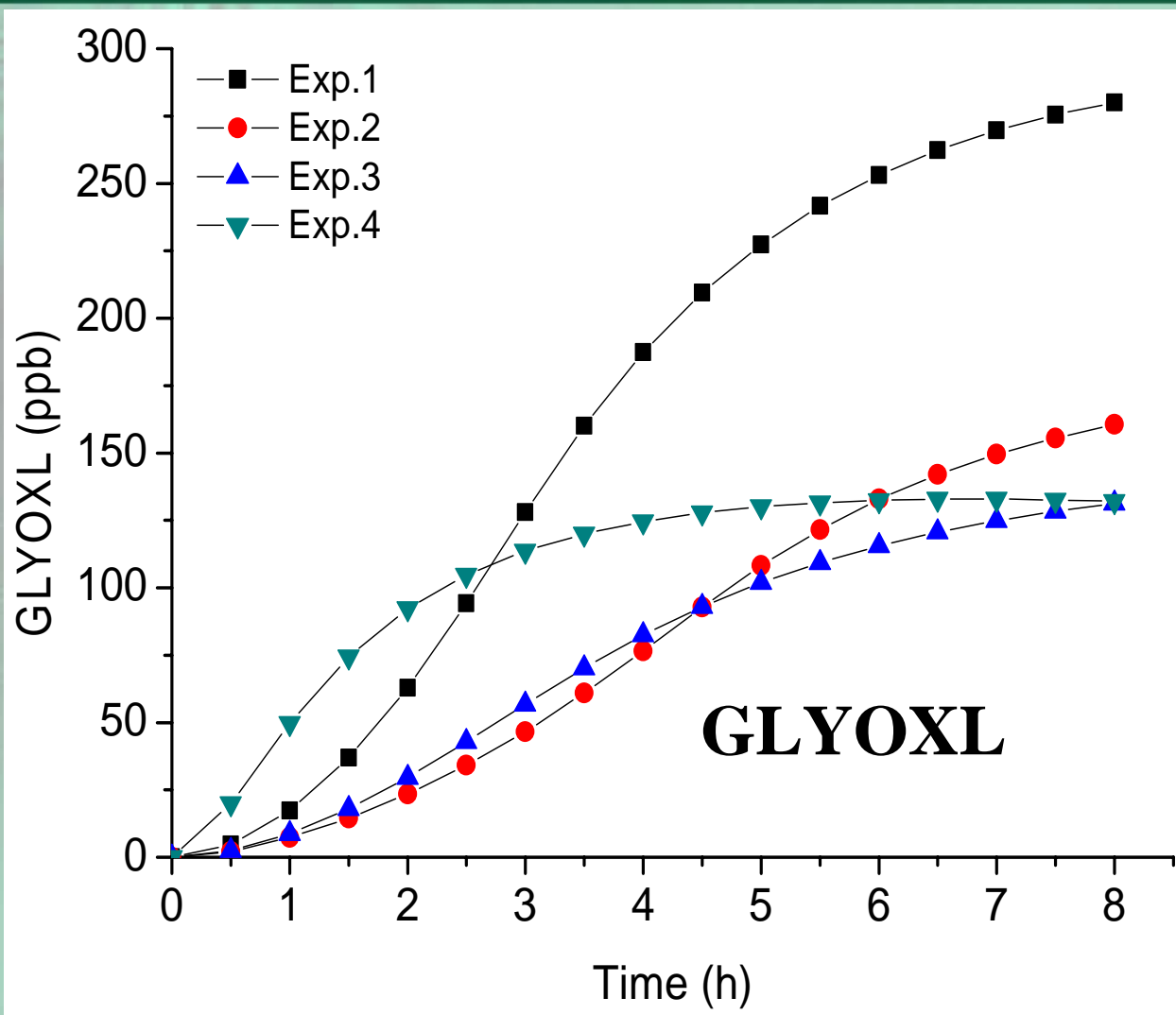
乙炔-NOX

O3

乙炔-NOX光化学的其他产物模拟结果



乙炔-NOX光化学的其他产物模拟结果



谢谢!