

乙醇的光化学臭氧活性 研究



贾龙

徐永福 石玉珍

中国科学院大气物理研究所

1.研究背景及方法

- **城市臭氧污染**
- 乙醇溶剂 乙醇燃料
- 天然大气乙醇浓度：0.04 ~ 1.2 ppb
- 城市中乙醇浓度：0.7 ~ 12 ppb
- 使用乙醇汽油的城市：12.1 ~ 414 ppb
- 家具厂附近：4.8 ~ 461 ppb
- **研究方法：烟雾箱结合模式
(MCM)**

2. 烟雾箱辅助反应机理

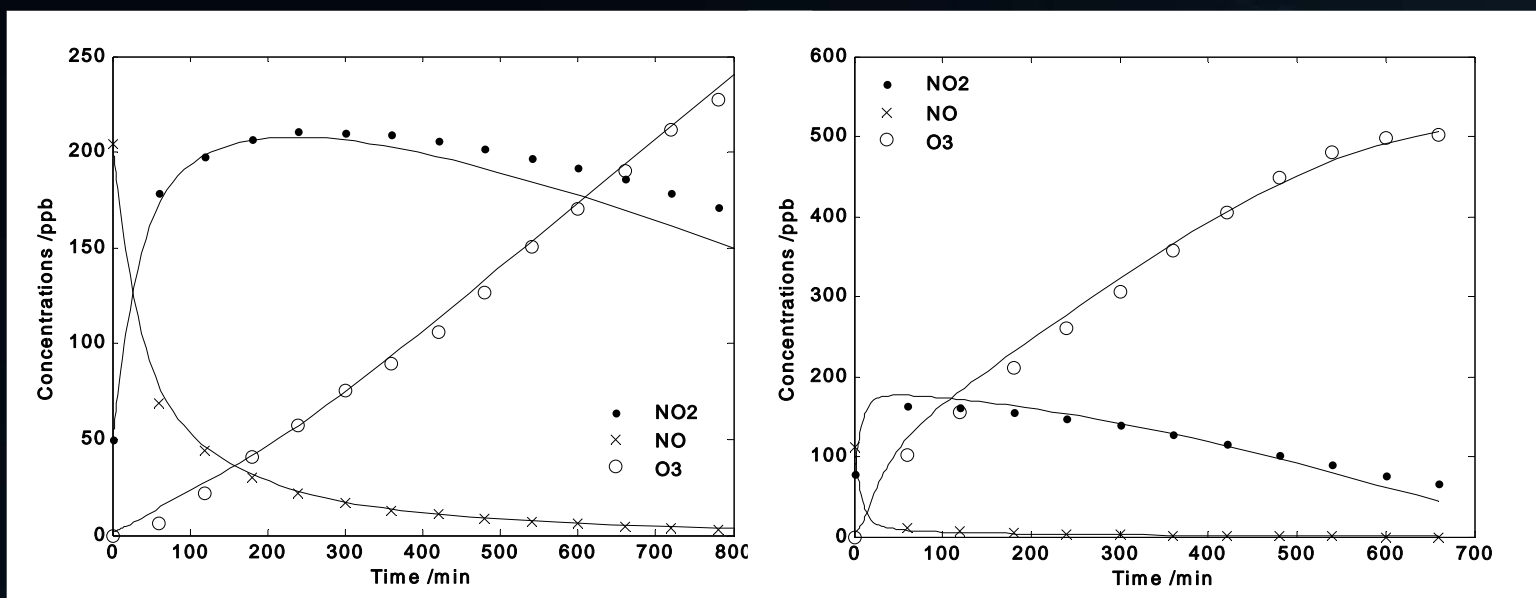
用CO - NO_x 光氧化体系拟合反应器中OH源



HO₂代替臭氧,实现了NO→NO₂循环使得O₃积聚。
通过对O₃、NO和NO₂浓度曲线与数值模拟结果
的最佳拟合得到

NO₂→HONO速率常数 $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

3. 烟雾箱数据验证MCM机理



6组烟雾箱数据与MCM模拟结果比较，臭氧最大误差小于12%，NO与NO2最大误差小于1%。实验结果与模式可信。

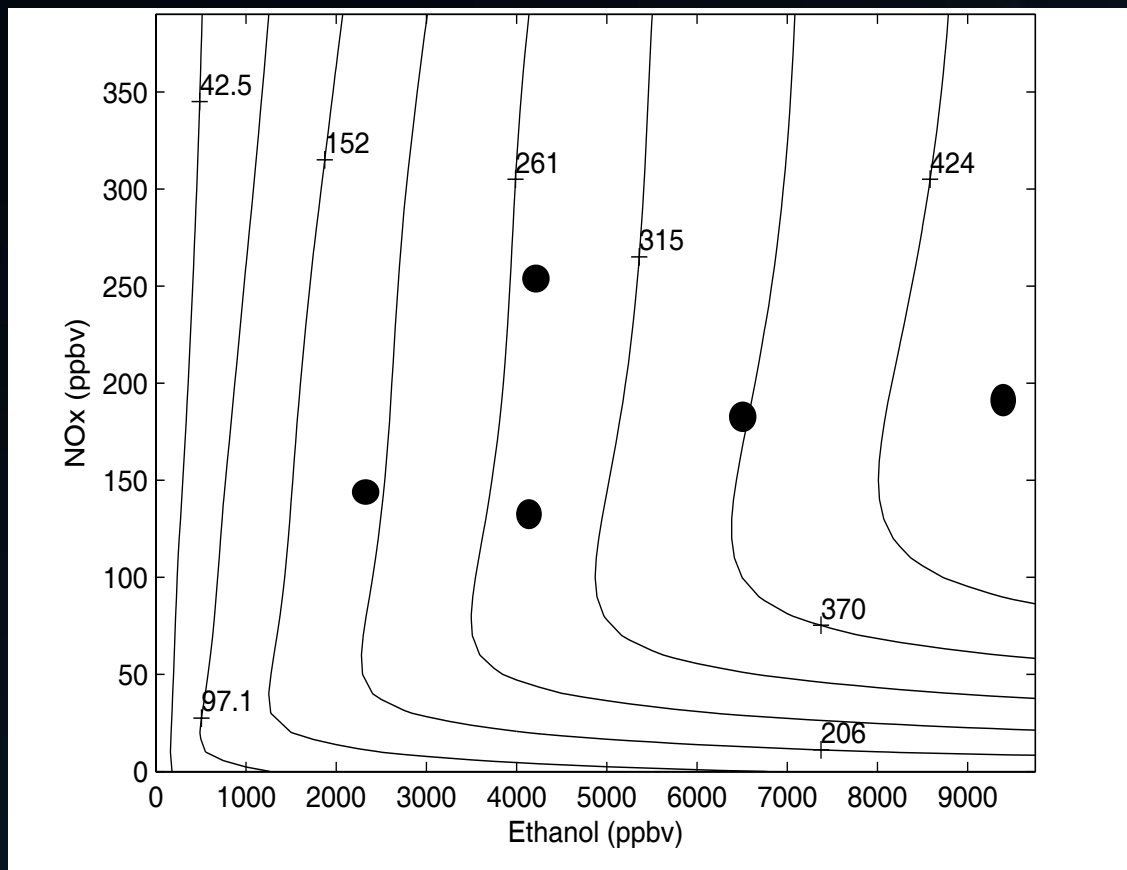
4.各要素对乙醇光化学臭氧生成活性的影响

Exp	C_2H_5OH / NO_x	$\Delta(O_3-NO)_{(360\text{ min})}$ /ppb
<u>20080408</u>	16.5	280.3
<u>20080410</u>	15.5	186.4
<u>20080702</u>	29.9	319.0
<u>20080703</u>	49.2	467.0
<u>20080704</u>	35.6	387.4

$$\Delta(O_3-NO) = O_3(t) - O_3(0) + NO(0) - NO(t)$$

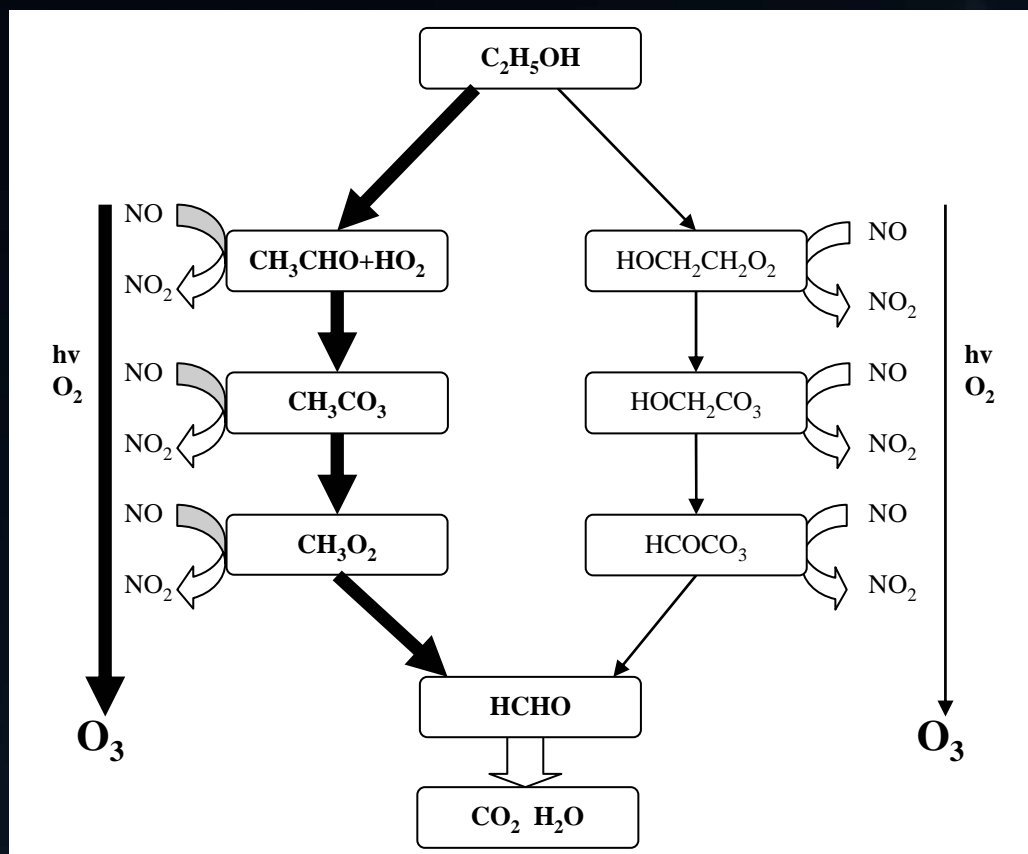
衡量了VOC光氧化过程中产生的过氧自由基将 $NO \rightarrow NO_2$ 的量，该量直接反映了臭氧的形成过程。因此用 $\Delta(O_3-NO)$ 作为臭氧生产潜势

C₂H₅OH/NO_x 比率的影响



乙醇限制
区，臭氧
浓度明显
随乙醇的
浓度增大
而增大，
NO_x影响
较小

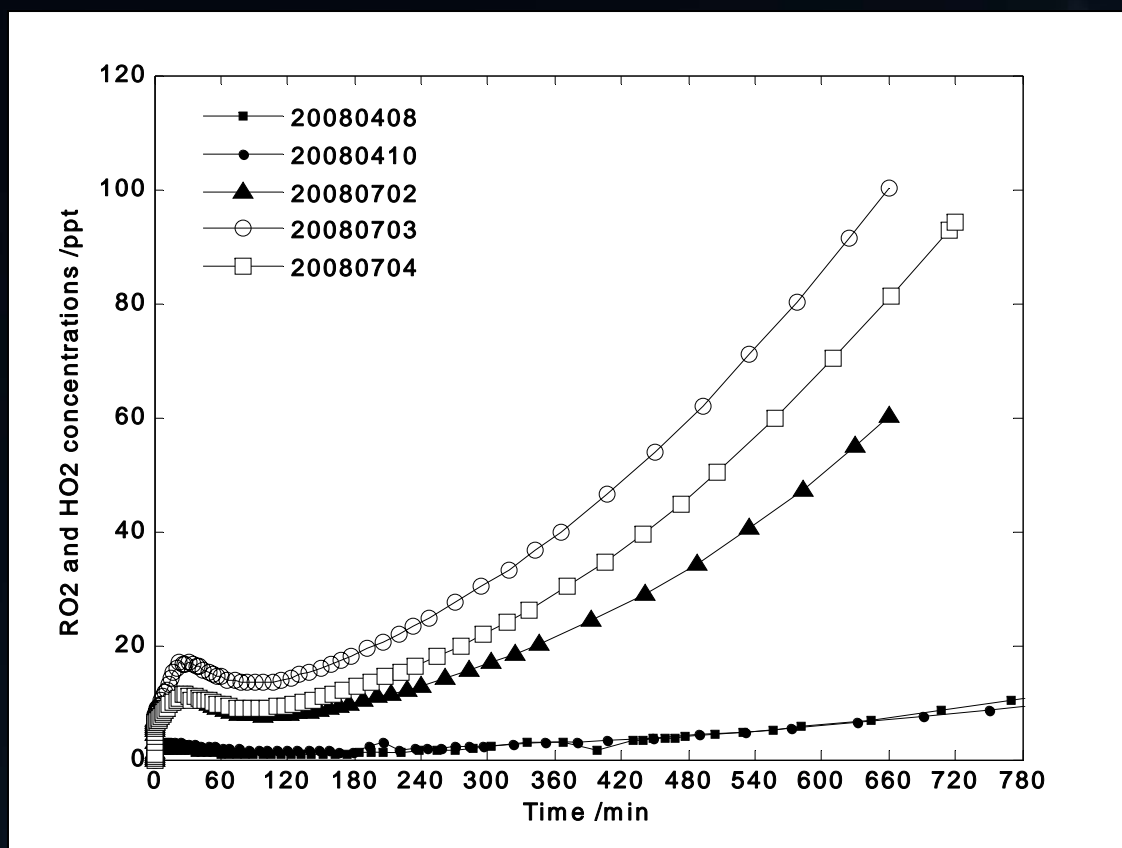
C₂H₅OH-NO_x光氧化过程



1mol乙醇
完全降
解转化
6molNO
—NO₂

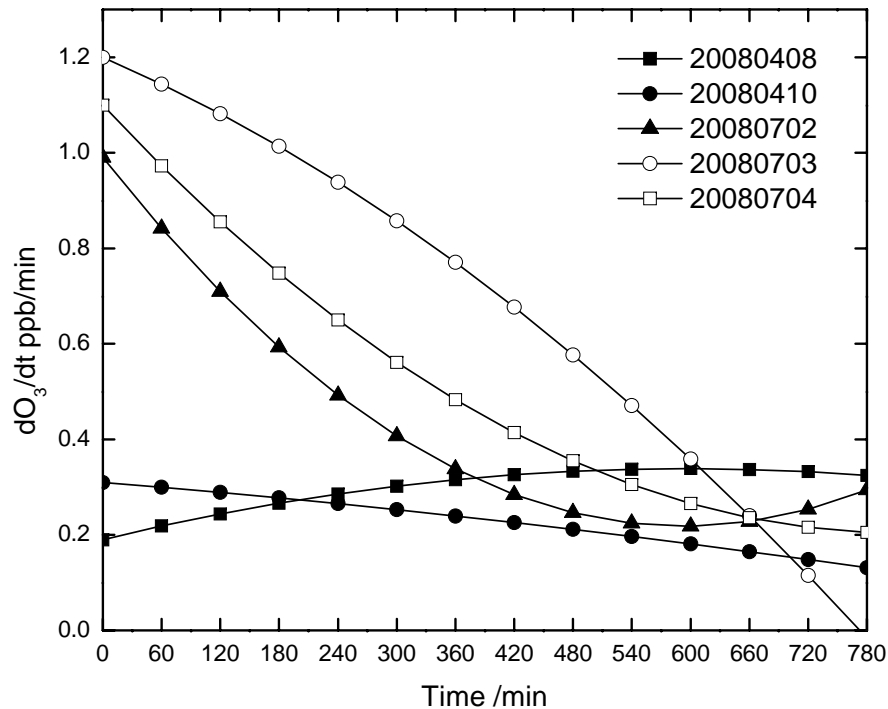
- 主要产
物为乙
醛甲醛
等

过氧自由基 RO_2 与氢过氧自由基 HO_2



- EtOH+OH与 NO_2 +OH竞争
 C_2H_5OH/NO_x 越大
生成的 RO_2+HO_2
越多，但是随着
反应进行702、
703、704中的 NO_x
明显减小，相对
生成 RO_2+HO_2 越
多
- 臭氧的生产 and 消
耗趋于平衡。

臭氧的生成速率 dO_3/dt

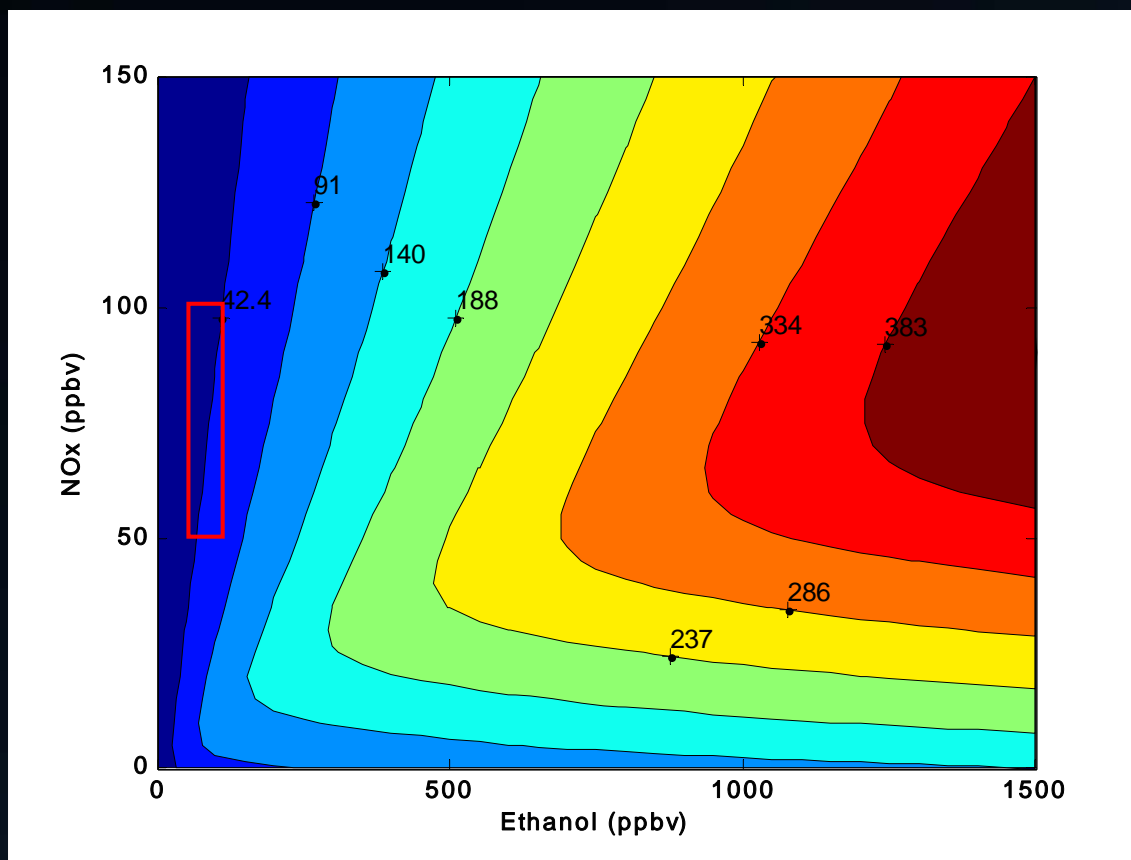


C_2H_5OH/NO_x 越大,
生成 RO_2+HO_2
越多。

$NO \Rightarrow NO_2$ 效率
越高。臭氧的
起始生成速率
也就越大。

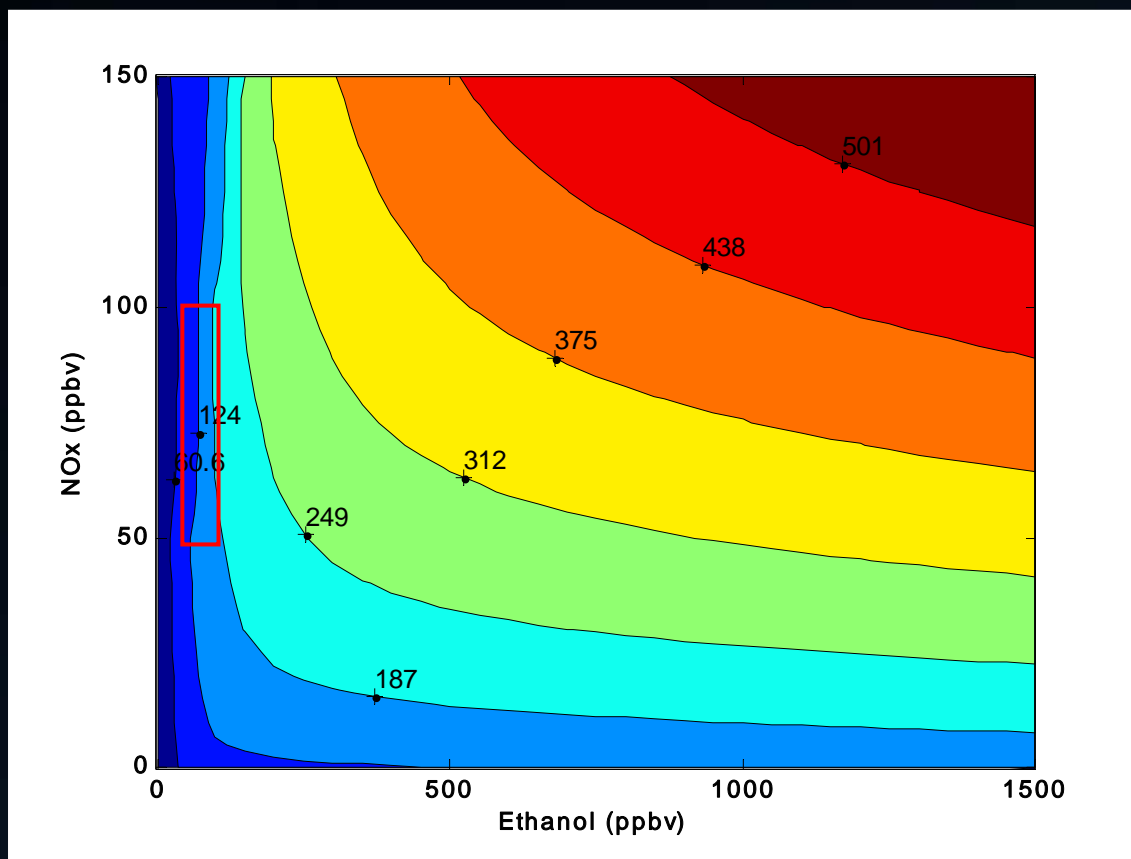
到达峰值的时间
越短（平衡）

5.乙醇的臭氧生成潜势



预估得到 O_3 生成潜势为16~60ppb (有效光强:0.5669 min^{-1} $t=360\text{min}$)

5.乙醇的臭氧生成潜势



预估得到O₃生成潜势为75~196ppb (有效光强:0.5669 min⁻¹ 所有臭氧峰值)

谢谢！

