

WRF/Chem

Química atmosférica básica
Descripción de la química de WRF/Chem

Rainer Schmitz

GURME Air Quality Modeling for Latin American Air Quality Cities Project

Agosto 2009



Literatura

Química gaseosa

Gery, W.G., G.Z. Whitten, J.P. Killius, and MC. Dodge, 1989, *A Photochemical Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling*, J. Geophys. Res, Vol. 94, No. D10, pp. 12,925-12,956

Stockwell, R.W., P. Middleton, and J. Chang, 1990, *The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanisms for Regional Air Quality Modeling*, J. Geophys. Res, Vol. 95, No. D10, pp. 16,343-16,367

Stockwell, R.W, F. Kirchner, and M. Kuhn, 1997, A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research. D. (Atmospheres)*, 102, 15847-25879.

Zaveri R.A., and L.K. Peters. 1999: A New Lumped Structure Photochemical Mechanism for Large-Scale Applications. *Journal of Geophysical Research. D. (Atmospheres)*, 104, 30387-30415.

Fotólisis

Madronich, S., 1987: Photodissociation in the atmosphere, 1, actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. J. of Geophys. Res., 92, 9740–9752.

Madronich, S. and S. Flocke, 1998, The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry* (P. Boule, ed.), Springer_Verlag, Heidelberg, pp. 1-26.

Barnard, J.C., E.G. Chapman, J.D. Fast, J.R. Schmelzer, J.R. Schlusser, and R.E. Shetter, 2004: An evaluation of the FAST-J photolysis model for predicting nitrogen dioxide photolysis rates under clear and cloudy conditions. *Atmos. Environ.*, 38, 3393-3403.

Literatura

Aerosoles

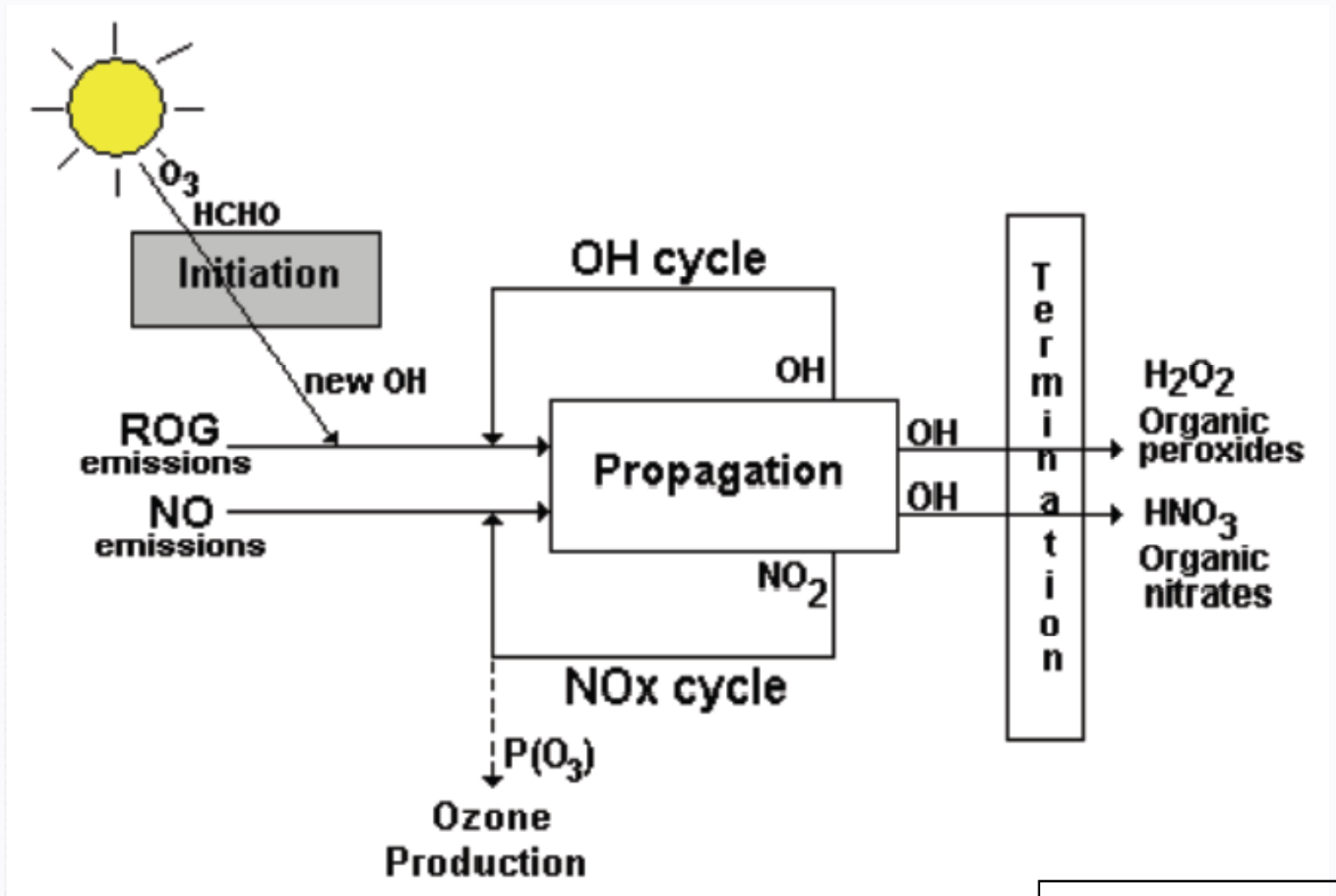
Binkowski, F.S. and U. Shankar, 1995, *The Regional Particulate Matter Model, 1: Model description and preliminary results*, J. Geophys. Res, Vol. 100, No. D12, pp. 26,191- 26,209

Ackermann, I.J, H. Hass, M. Memmesheimer, A.Ebel, F.S. Binkowski, and U. Shankar, 1998, *Modal Aerosol Dynamics Model for Europe: Development and first application*, Atmos. Environ., Vol. 32, No. 17, pp. 2981-2999

Schell, B., I.J. Ackermann, H. Hass, F.S. Binkowski, and A. Ebel, 2001, *Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system*, J. Geophys. Res, Vol. 106, No. D22, pp.28,275-28,293.

Zaveri, R.A., R.C. Easter, J.D. Fast, and L.K. Peters, 2005: MOSAIC: Model for simulating aerosol interactions and chemistry. *J. Geophys. Res.*

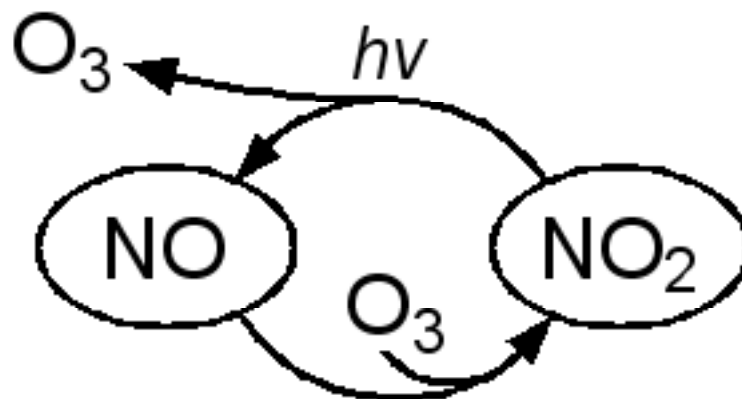
Ozono Troposférico



De la presentación
de **Gustavo Sosa**

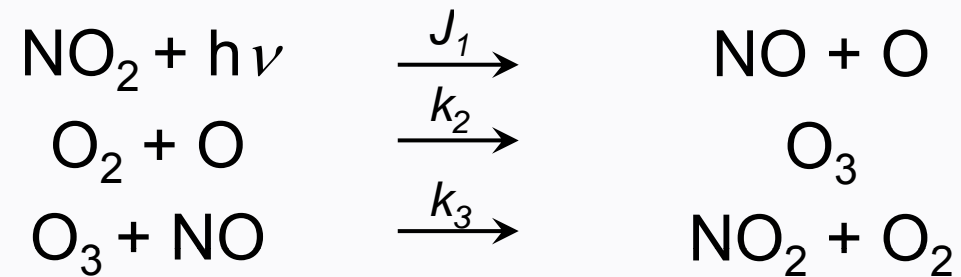
Ozono Troposférico

La abundancia del ozono en la tropósfera depende de los NOx:



No hay producción de ozono

Ozono Troposférico

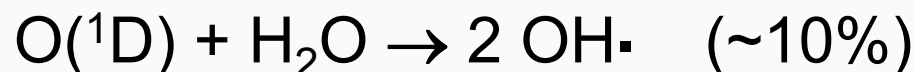
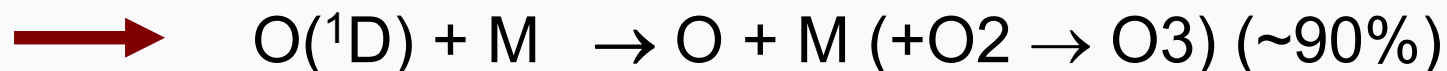
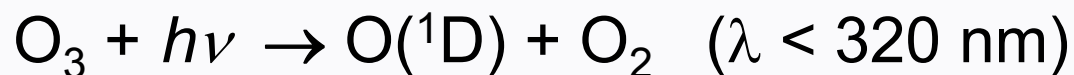


→
$$[\text{O}_3]_{EE} = \frac{J_1 [\text{NO}_2]}{k_3 [\text{NO}]}$$
 Equilibrio fotoestacionario

Ozono Troposférico

El radical hidroxilo OH

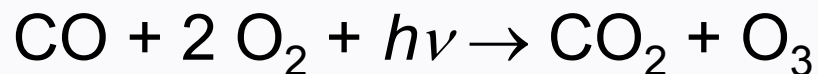
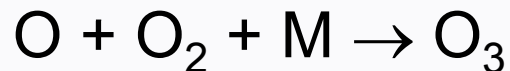
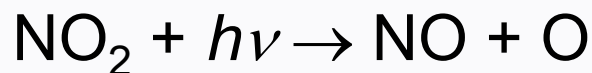
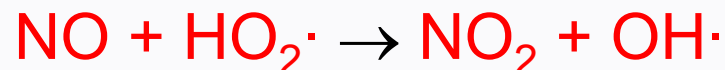
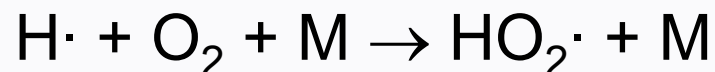
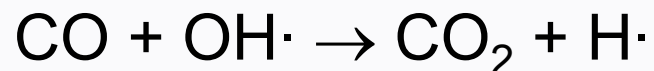
- Se produce a través de la fotólisis de O₃



- OH inicia la oxidación de un rango amplio de compuestos atmosféricos.
- También se refiere al OH como “detergente atmosférico”.
- Es muy reactivo y su reciclaje es muy eficiente.

Ozono Troposférico

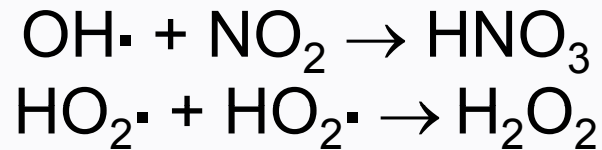
Oxidación de CO



Producción de O₃

Ozono Troposférico

Terminación del ciclo

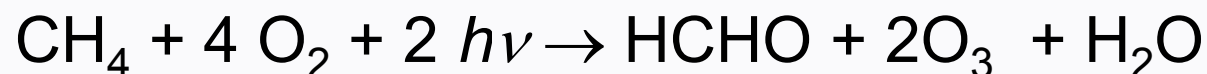
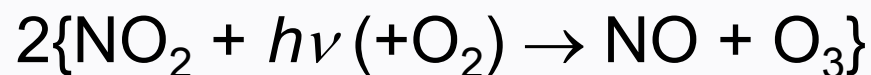
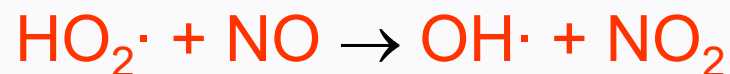
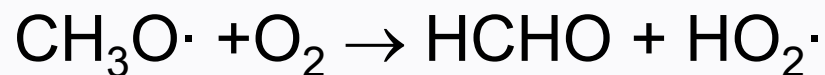
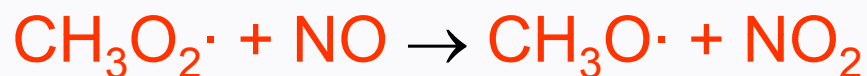
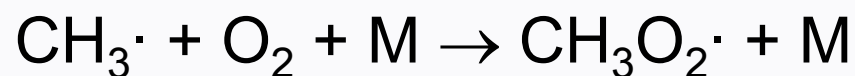
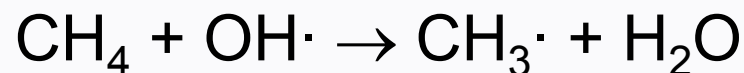


HNO₃ y H₂O₂ pueden ser fotolizados o reaccionar con OH (reacción reversible)

- reacciones lentas
- solubles en agua
- sumidero en la PBL

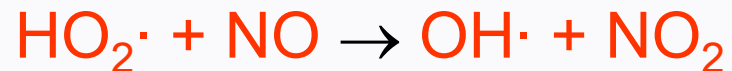
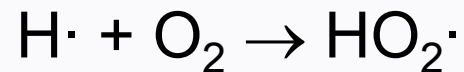
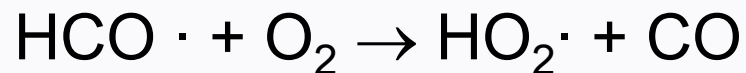
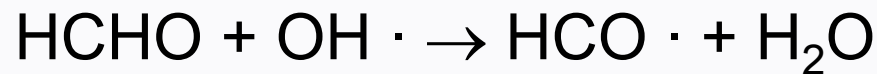
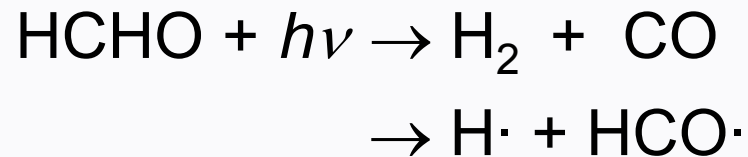
Ozono Troposférico

Oxidación de CH₄



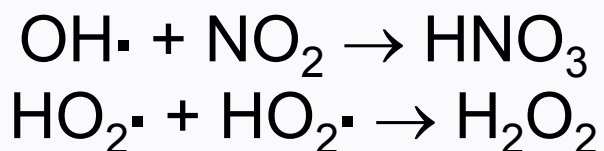
Ozono Troposférico

Oxidación de HCHO

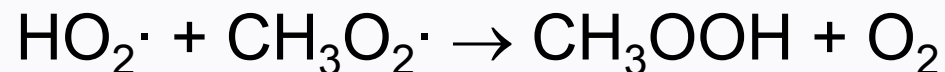


Ozono Troposférico

Terminación del ciclo



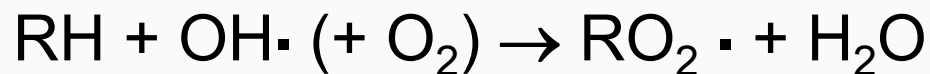
also



Metilo hidroperóxido (CH_3OOH) puede ser fotolizado o reaccionar con OH, lo que resulta en un tiempo de residencia promedio de ~ 2 días devolviendo radicales al sistema.

Ozono Troposférico

Oxidación de los COVs



Ozono Troposférico

Simplificación

- La fotólisis de O_3 es la fuente más importante de OH.
- Oxidación de COVs con OH
 - Producción de peróxidos (RO_2 , HO_2), los que perturban el ciclo O_3/NO_x .
 - Producción de carbonilos (aldehídos/ketones), los que siguen en la cadena de reacciones.
 - Reciclaje de OH.
- Terminación del ciclo por formación de ácido nítrico (HNO_3) ($OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$) o peróxidos (H_2O_2 , $ROOH$)

Qué son los RH?

Categoría de COV

Sustancias

Alcanos

CH₄
CH₃-CH₃
CH₃-CH₂-CH₃

Metano
Etano
Propano

Alquenos

CH₂=CH₂
CH₃-CH=CH₂
CH₃-CH₂-CH=CH₂
CH₃-CH=CH-CH₃

Eteno
Propeno
1-Buteno
2-Buteno

Alquinos

HC≡CH

Acetileno

Aromáticos

Alquenos en forma de anillos

Y muchos más

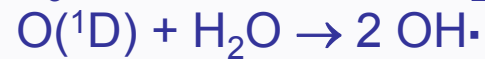
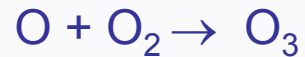
Problema práctico

Se emiten cientos de COVs a la atmósfera que a la vez están involucradas en miles de reacciones. No es posible representar todas las sustancias y reacciones explícitamente en un modelo Euleriano. Por lo tanto, las sustancias tienen que ser agregadas (“lumped”) en clases y se tienen que formular las reacciones equivalentes para ellas. Hay dos métodos principales para esa agregación; basada en estructura y ii) basada en molécula.

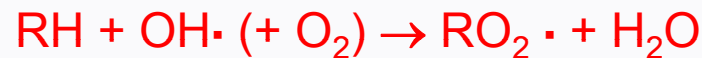
La química inorgánica es suficientemente simple para ser tratada explícitamente.

Mecanismos químico generalizado

Inorgánico



Orgánico



Inorgánico



Agregación basada en molécula

Las clases de COV se basan en la similaridad de las reactividades y magnitud de las emisiones de las especies. Cada categoría de los COVs está representada por varias clases que cubre el rango de las reactividades.

La mayoría de las sustancias se encuentra dentro de una clase; algunas pocas con emisiones altas o una química muy particular se tratan de una manera explícita.

RADM2

La ponderación de reactividad toma en cuenta la diferencia en reactividad dentro de una clase:

$$F = \frac{1 - \exp\left(-k_{OH \text{ Emit}} \times \int [OH] dt\right)}{1 - \exp\left(-k_{OH \text{ Model}} \times \int [OH] dt\right)}$$

with $\int [OH] dt = 110 \text{ ppt min}$

RADM2

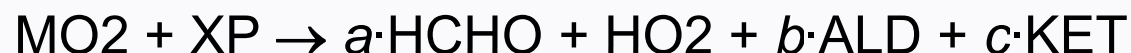
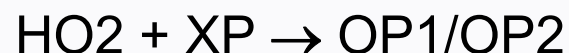
Categoría de COV	Clase	Reactividad, k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Clase de peroxilos
Alcanos	CH4	6.86×10^{-15}	MO2
	ETH (Ethane)	2.57×10^{-13}	ETHP
	HC3	2.2×10^{-12}	HC3P
	HC5	4.77×10^{-12}	HC5P
	HC8	1.08×10^{-11}	HC8P
Alquenos	OL2 (Ethene)	8.52×10^{-12}	OL2P
	OLT (Terminal alkenes)	3.06×10^{-11}	OLTP
	OLI (Internal alkenes)	7.12×10^{-11}	OLIP
	ISO (Isoprene)	1.01×10^{-10}	ISOP

RADM2

Categoría de COV	Model species	Reactividad, k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Clase de peroxilos
Aromáticos	TOL	5.96×10^{-12}	TOLP
	XYL	2.40×10^{-11}	XYLP
	CSL	6.00×10^{-11}	-
Carbonilos	HCHO (Formaldehido)	1.00×10^{-11}	-
	ALD	1.69×10^{-11}	ACO3
	KET	6.87×10^{-13}	KETP
	GLY	1.14×10^{-11}	-
	MGLY	1.72×10^{-11}	-
	DCB	5.04×10^{-11}	TCO3

RADM2

Reacciones radical peroxilo – radical peroxilo
(rasgos generales)



XP = radical peroxilo orgánico

Agregación basada en estructura

Las clases de COV se basan en la similaridad de la estructura de las especies. Cada categoría de los COVs está representada por una clase.

La mayoría de las sustancias se encuentra dentro de una clase; algunas pocas con emisiones altas o una química muy particular se tratan de una manera explícita.

Clases: PAR, OLE, ISOP, TOL, XYL, KETONES,
 ALD2, PAN, FORM, CO, NO_x, HO_x

CBM

Sustancia	Representación
n-Butano	4 PAR
2,2,4 Trimetilopentano	
Eteno	1 ETH
Propene	
trans-2-Buteno	2 ALD2
Tolueno	1 TOL
m-Xileno	1 XYL
Etilobenzeno	
Trimetilobenzeno	
Isopreno	ISO
Formaldehido	FORM
Acetaldehido	

CBM

Sustancia	Representación
n-Butano	4 PAR
2,2,4 Trimetilopentano	8 PAR
Eteno	1 ETH
Propene	1 OLE + 1 PAR
trans-2-Buteno	2 ALD2
Tolueno	1 TOL
m-Xileno	1 XYL
Etilbenzeno	1 TOL + 1 PAR
Trimetilbenzeno	1 XYL + 1 PAR
Isopreno	ISO
Formaldehido	FORM
Acetaldehido	ALD2

Un solo radical peroxilo universal!

KPP

Kinetic PreProcessor

lee reacciones químicas y constantes de reacción de un archivo de entrada en formato ASCII y, además, genera automáticamente el código computacional para la integración química.

Ventajas

- menos tiempo en desarrollo de código para mecanismos químicos.
- evita errores
- numéricamente eficiente
- flexible; permite actualización de mecanismos agregando nuevas reacciones.

Reference

- Damian et al., *Computers and Chemical Engineering*, 2002
- Sandu et al., *Atmos. Environ.*, 2003
- Sandu and Sander, *Atmos. Chem. Phys.*, 2006

Archivos de entrada para KPP

Archivo • **.spc**

Definición de especies químicas

Archivo • **.eqn**

Reacciones químicas en formato KPP

Archivo • **.kpp**

Descripción del modelo, lenguaje computacional, precisión, método de integración (e.g. por ejemplo Rosenbrock solver) etc.

Archivo • **.def**

Funciones definidos por usuario

Archivo radm2.eqn

```
#EQUATIONS {RADM2}
{001:J01} NO2+hv=O3P+NO           : j(Pj_no2) ;
{002:J02} O3+hv=O1D{+O2}         : j(Pj_o31d) ;
{003:J03} O3+hv=O3P{+O2}        : j(Pj_o33p) ;
:
{ 22:001 } O3P+M{=O2}=O3         : .20946e0*(C_M *6.00D-34*(TEMP/300.0)**(-2.3)) ;
{ 23:002 } O3P+NO2=NO{+O2}       : ARR2(6.5D-12, -120.0_dp, TEMP);
:
{ 53:032 } HC3+OH=0.83 HC3P+0.17 HO2
      +0.009 HCHO+0.075 ALD
      +0.025 KET+H2O             : ARR2(1.59D-11, 540.0_dp, TEMP);
:
```