

---

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΟΥ  
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

---

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης:  
Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος

---

*Νίκος Γαλιάνης*

*Ηράκλειο 22 Ιουλίου 2005*

*Τμήμα Χημείας  
Πανεπιστήμιο Κρήτης*



# Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο *Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης* και χρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα MOST<sup>1</sup> (EVK2-CT-2001-00114).

Χωρίς την παροχή εργαστηριακής στέγης από την καθηγήτριά μου Μαρία Κανακίδου, αυτή η εργασία δεν θα μπορούσε να είχε πραγματοποιηθεί. Την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπό μου, τόσο κατά την εισαγωγή μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα *Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος*, όσο και καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Η καθοδήγησή της, συνέβαλε καθοριστικά τόσο στην αποπεράτωση της παρούσας εργασίας, όσο και στην κατανόηση από μέρος μου της ατμοσφαιρικής χημείας.

Σημαντικό ρόλο στην διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας, έχουν οι Κώστας Τσιγαρίδης, Λάζαρος Περάκης, Νίκος Καλυβίτης, Μαρία Σφακιανάκη, Γιώργος Κουβαράκης, Χρήστος Δονούσης, Παναγιώτης Βαβίλης και Στέλιος Μυριοκεφαλιάκης. Ο ρόλος των παραπάνω προσώπων εκτός από την διάθεσή τους να με βοηθήσουν όποια στιγμή χρειάστηκε, ήταν σημαντικός και στην δημιουργία ενός ευχάριστου εργασιακού περιβάλλοντος και τους ευχαριστώ για αυτό.

Τέλος, ευχαριστώ τον Frank Kirchner, για την διάθεση του κώδικα του προγράμματος CHEMATA, καθώς και για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε στην εκμάθησή του.

---

<sup>1</sup>Multiphase chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere, URL: <http://most.univ-lyon1.fr>

Η εργασία αυτή στοιχειοθετήθηκε με την τελευταία έκδοση του L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X<sub>2</sub><sub>ε</sub>, την ελληνική έκδοση του μακροπακέτου *babel*, τους κανόνες συλλαβισμού της ελληνικής γλώσσας του Claudio Beccari, αλλά και τις γραμματοσειρές *Kerkis* (© Department of Mathematics, University of the Aegean). Η βιβλιογραφία δημιουργήθηκε μηχανικά με το BIBT<sub>E</sub>X, κάνοντας χρήση του πακέτου *natbib*.

---

# Περίληψη

Στην ατμόσφαιρα εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες οργανικών πτητικών ενώσεων (VOCs) και οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ). Η αλληλεπίδρασή τους με το φως είναι σε θέση να παράγει όζον ( $\text{O}_3$ ), το οποίο είναι ένας επιβλαβής ρύπος και η παραγωγή του καθορίζεται, τόσο από τα επίπεδα  $\text{NO}_x$ , από την αναλογία  $\frac{\text{VOCs}}{\text{NO}_x}$ , όσο και από τη χημική αποικοδόμηση των οργανικών πτητικών ενώσεων.

Στην εργασία αυτή, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο 0-διαστάσεων, με σκοπό να μελετηθεί η *δυνατότητα παραγωγής όζοντος* ( $\frac{\Delta \text{O}_3}{\Delta \text{HC}_i}$ ) διαφόρων διαλυτών. Επίσης για ένα σύνολο διαλυτών όπου δεν ήταν διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, δημιουργήθηκαν νέα χημικά σχήματα αποικοδόμησης ακολουθώντας την προσέγγιση της μοριακής συσσώρευσης.

Συγκρίνοντας τη *δυνατότητα παραγωγής  $\text{O}_3$*  ( $\frac{\Delta \text{O}_3}{\Delta \text{HC}_i}$ ) διαφόρων διαλυτών, είναι σε θέση κανείς να προτείνει νέους διαλύτες, προς αντικατάσταση των ήδη σε χρήση διαλυτών, με κριτήριο την παραγωγή  $\text{O}_3$ .

Στην παρούσα εργασία, διαπιστώθηκε ότι οι αιθέρες και ειδικότερα οι διβίνυλο-αιθέρες εμφανίζουν χαμηλή δυνατότητα παραγωγής όζοντος και αποτελούν πρόταση αντικατάστασης των ήδη σε χρήση διαλυτών. Επίσης, διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση μεταξύ λεπτομερών χημικών σχημάτων αποικοδόμησης, και νέων χημικών σχημάτων που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία και βασίστηκαν στην προσέγγιση της μοριακής συσσώρευσης.



# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Σκοπός της εργασίας</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>Ατμοσφαιρική χημεία οργανικών πτητικών ενώσεων</b>	<b>23</b>
3.1	Ρίζες υδροξυλίου . . . . .	23
3.1.1	Παραγωγή OH . . . . .	23
3.1.2	Κατανάλωση OH . . . . .	24
3.2	Νιτρικές ρίζες . . . . .	24
3.2.1	Παραγωγή NO <sub>3</sub> . . . . .	24
3.2.2	Καταστροφή NO <sub>3</sub> . . . . .	25
3.3	Χημεία VOC - NO <sub>x</sub> - O <sub>x</sub> - HO <sub>x</sub> στην τροπόσφαιρα . . . . .	25
3.3.1	Αντιδράσεις των οργανικών περόξυ ριζών . . . . .	26
3.3.2	Παραγωγή οργανικών νιτρικών ενώσεων . . . . .	27
3.3.3	Αντιδράσεις αλκόξυ ριζών (RO·) . . . . .	28
3.4	Τροποσφαιρική χημεία των αλκανίων (C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> ) . . . . .	29
3.5	Τροποσφαιρική χημεία των αλκενίων (C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> ) . . . . .	30
3.5.1	Αντίδραση αλκενίων με OH . . . . .	30
3.5.2	Αντίδραση αλκενίων με NO <sub>3</sub> . . . . .	30
3.5.3	Αντίδραση αλκενίων με O <sub>3</sub> . . . . .	31
3.6	Αλδεΐδες . . . . .	32
3.6.1	Φωτόλυση αλδεϊδών . . . . .	32

3.6.2 Αντίδραση αλδεϋδών με OH . . . . .	33
3.6.3 Αντίδραση αλδεϋδών με NO <sub>3</sub> . . . . .	34
3.7 Κετόνες . . . . .	34
3.8 Αλκοόλες . . . . .	35
3.9 Καρβοξυλικά οξέα . . . . .	35
3.10 Αρωματικές ενώσεις . . . . .	36
<b>4 Δημιουργία χημικών μηχανισμών</b>	<b>39</b>
4.1 Η ιδέα του CHEMATA . . . . .	41
4.2 Περιγραφή του υπολογισμού των αντιδράσεων των χημικών ενώσεων στο CHEMATA . . . . .	43
4.2.1 Υπολογισμός δομών των αντιδρώντων . . . . .	43
4.3 Διαδικασία συσσώρευσης . . . . .	43
4.3.1 Γενικές παρατηρήσεις . . . . .	43
4.3.2 Ομαδοποίηση των χημικών ενώσεων σε μόρια μηχανισμού . . . . .	45
4.3.3 Ομαδοποίηση των χημικών ενώσεων σύμφωνα με την απογραφή εκπομπών . . . . .	47
4.4 Παραγόμενο χημικό σχήμα από το CHEMATA . . . . .	47
<b>5 Μοντέλο προσομοίωσης ατμοσφαιρικής χημείας</b>	<b>57</b>
5.1 Δομικά στοιχεία μοντέλου 0-διαστάσεων . . . . .	59
5.1.1 Χημικό σχήμα . . . . .	59
5.1.2 Σενάρια εκπομπών . . . . .	61
5.1.3 Επίλυση χημείας . . . . .	63
<b>6 Αποτελέσματα - Συζήτηση</b>	<b>69</b>
<b>A' Kinetic PreProcessor</b>	<b>79</b>
A.1 Αρχεία εισόδου . . . . .	79
A.1.1 Αρχείο περιγραφής της κινητικής *.def . . . . .	80
A.1.2 Αρχείο περιγραφής μαθηματικού ολοκληρωτή *.k . . . . .	80



---

A'.1.3 Αρχείο οδηγού . . . . .	80
A'.2 Αρχεία εξόδου . . . . .	81
A'.2.1 Αρχείο πηγαίου κώδικα *.f ή *.c . . . . .	81
A'.2.2 Αρχεία επικεφαλίδων *.h . . . . .	81
A'.2.3 Αρχείο χάρτη *.map . . . . .	82
<b>B' Σχέση Δομής Δραστικότητας</b>	<b>83</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

3.1	Αποικοδόμηση VOC . . . . .	25
3.2	Αντιδράσεις αλκόξυ ριζών . . . . .	28
3.3	Πορεία της υδροξυλιωμένης ρίζας R·, που παράγεται από ισομερισμό της C <sub>n</sub> -αλκόξυ ρίζας . . . . .	29
3.4	Μηχανισμός αντίδρασης αλκενίων με ρίζες NO <sub>3</sub> . . . . .	31
3.5	Οζονόλυση αλκενίων . . . . .	32
3.6	Μηχανισμός διάσπασης ενδιάμεσων Criegee . . . . .	33
3.7	Αντίδραση p-ξυλενίου με ρίζα OH . . . . .	36
4.1	Διάγραμμα ροής αντιδράσεων στον μηχανισμό MCM . . . . .	40
4.2	Υπολογισμοί του CHEMATA για το 3-μεθυλ-1-βουτάνιο . . . . .	44
4.3	Παράδειγμα συσσώρευσης μιας χημικής ένωσης με το CHEMATA . . . . .	46
5.1	Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου 0-διαστάσεων . . . . .	58
5.2	Σύγκριση $\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ μεταξύ χημικού μηχανισμού από τον MCM και από το CHEMATA, για τον διαλύτη Ethyl Acetate . . . . .	67
6.1	$\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων . . . . .	76
6.2	$\frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων . . . . .	77
6.3	$\frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων . . . . .	78
B.1	Τιμές σταθεράς αντίδρασης ομάδας για τον υπολογισμό της ολικής σταθεράς αντίδρασης οργανικών ενώσεων με ρίζες OH . . . . .	84

Β.2 Επιμέρους συνεισφορά των υποκαταστατών για τον υπολογισμό της ολικής σταθεράς αντίδρασης οργανικών ενώσεων με ρίζες OH . . . . .	85
--	----

## Κατάλογος Πινάκων

5.1	Αρχικές συνθήκες του μοντέλου 0-διαστάσεων . . . . .	62
5.2	Εκπομπές οργανικών πτητικών ενώσεων . . . . .	63
5.3	Σύνολο προσομοιώσεων για τους διαλύτες, περιλαμβανομένου τη βασική χημεία και αυτή του αντίστοιχου διαλύτη . . . . .	66
6.1	$\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων . . .	73
6.2	$\frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων . . .	74
6.3	$\frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων . .	75



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

Η κατανόηση της συνεχώς μεταβαλλόμενης σύστασης της ατμόσφαιρας και η προσπάθεια βελτίωσης της ποιότητάς της είναι περίπλοκες διαδικασίες. Η ατμοσφαιρική ρύπανση σχετίζεται ισχυρά με την μείωση της ορατότητας λόγω αιωρούμενων σωματιδίων (αερολύματα), τις πλανητικές κλιματικές μεταβολές, την υποβάθμιση και καταστροφή οικοσυστημάτων καθώς και με τα προβλήματα υγείας, όπου θεωρείται σημαντικός παράγοντας στην αύξηση της θνησιμότητας.

Η αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος ( $O_3$ ), στις βιομηχανικές περιοχές, όπως για παράδειγμα την ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης, όπου το όζον τον τελευταίο αιώνα έχει διπλασιαστεί, αποπνέει ανησυχία. Το όζον είναι ένας επιβλαβής δευτερογενώς παραγόμενος ρύπος, ο οποίος σχετίζεται άμεσα με προβλήματα υγείας του ανθρώπου και προβλήματα χλωρίδας. Επίσης συμμετέχει κατά 8% στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθώς απορροφά την IR ακτινοβολία (9.6  $\mu\text{m}$ ).

Η παραγωγή όζοντος είναι αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής οξείδωσης οργανικών πτητικών ενώσεων (VOCs<sup>1</sup>), παρουσία μονοξειδίου και διοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ). Λόγω της ενίσχυσης του φαινομένου με την αύξηση της ηλιοφάνειας, η παραγωγή όζοντος κυρίως παρατηρείται τους ανοιξιότικους και καλοκαιρινούς μήνες, και καθ' όλη την διάρκεια των πρωινών και μεσημεριανών ωρών.

Στις περισσότερες βόρειες Ευρωπαϊκές περιοχές, η παραγωγή όζοντος περιορίζεται από την ύπαρξη οργανικών πτητικών ενώσεων και όχι τόσο από την ύπαρξη των  $\text{NO}_x$ .

---

<sup>1</sup>Volatile Organic Compounds

Στην προσπάθεια να επιταχύνθει ο έλεγχος των εκπομπών VOCs η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), θέσπισε την ντιρεκτίβα στις 11 Μαρτίου 1999, της μείωσης των VOCs κατά 1.5 εκατομμύρια τόνους μέχρι το 2007. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί σε 67% μείωση, συγκρινόμενο με τα επίπεδα εκπομπών του 1990. Για να επιτευχθεί μείωση των εκπομπών απαιτείται μείωση της χρήσης καθώς και αντικατάσταση διαλυτών με λιγότερο επιβλαβείς. Συγκεκριμένα για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, στην Ευρωπαϊκή Ένωση, έχουν μπει ρήτρα για την χρήση τους.

Διάφορα σενάρια έχουν αναπτυχθεί για την μελέτη της επίδρασης της μείωσης των εκπομπών των χρησιμοποιούμενων σήμερα διαλυτών, στην παραγωγή όζοντος, τα οποία όμως βασίζονται σε περιορισμένα κινητικά δεδομένα σε ότι αφορά στον οξειδωτικό μηχανισμό των διαλυτών στην ατμόσφαιρα. Ως εκ τούτου, η σχέση μεταξύ της μείωσης των επιπέδων των εκπομπών και της αντίστοιχης μείωσης στις συγκεντρώσεις των δευτερογενώς σχηματιζόμενων ρύπων, όπως είναι το όζον, δεν είναι σε μεγάλο βαθμό εξακριβωμένη.



## Κεφάλαιο 2

### Σκοπός της εργασίας

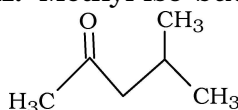
Οι οργανικοί διαλύτες, έχουν πολλές εφαρμογές, περιλαμβανομένης της χρήσης τους στην βιομηχανία παρασκευής χρωμάτων και υφασμάτων, στη βιομηχανία επεξεργασίας δερμάτων, ως καθαριστικά, στη βιομηχανία φαρμάκων κ.α. Λόγω της πτητικότητάς τους, κατά την χρήση τους, εκπέμπονται άμεσα ή έμμεσα στην ατμόσφαιρα.

Σήμερα πιστεύεται, ότι η αντικατάσταση των παραδοσιακών διαλυτών, με διαλύτες που περιέχουν οξυγόνο στο μόριό τους, όπως είναι οι αιθέρες, οι κετόνες και οι εστέρες, μπορεί να επιφέρει μείωση στα επίπεδα του όζοντος στην ατμόσφαιρα, αλλά και στα προβλήματα τοξικότητας, που είχαν παρατηρηθεί σε παρελθόντα έτη.

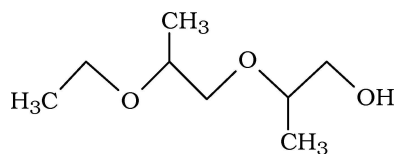
Σκοπός της παρούσας εργασίας, είναι η μελέτη της επίδρασης διάφορων διαλυτών στα επίπεδα του όζοντος, καθώς και η δημιουργία προτάσεων αντικατάστασης, των ήδη σε χρήση διαλυτών με νέους διαλύτες, όπως είναι οι κετόνες και οι αιθέρες. Η μελέτη της επίδρασης έγινε σε τοπικό επίπεδο, σε τέσσερις διαφορετικές ατμοσφαιρικές καταστάσεις, κάνοντας χρήση μοντέλου 0-διαστάσεων.

Οι αιθέρες και οι κετόνες που μελετήθηκαν, ως πιθανοί αντικαταστάτες των παραδοσιακών διαλυτών είναι:

**MIBK:** Methyl iso-butyl ketone [108-10-1],



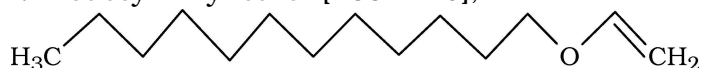
**DPM:** Dipropylene glycol monoethyl ether [15764-24-6],



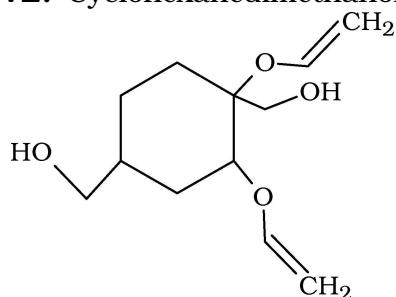
**ODVE:** Octadecyl vinyl ether [930-02-9],



**DDVE:** Dodecyl vinyl ether [765-14-0],



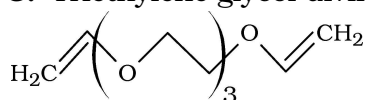
**CHDVE:** Cyclohexanedimethanol divinyl ether [17351-75-6],



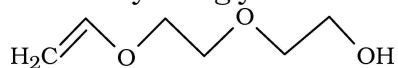
**DVE-2:** Diethylene glycol divinyl ether [764-99-8],



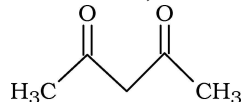
**DVE-3:** Triethylene glycol divinyl ether [765-12-8],



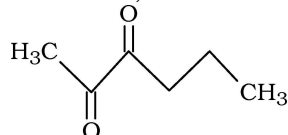
**MVE-2:** Diethylene glycol monovinyl ether [929-37-3],



**Pentadione:** 2,4-Pentanedione [123-54-6],



**Hexadione:** 2,3-Hexanedione [3848-24-6],



Επίσης, στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν διάφορα σενάρια αντικατάστασης των ήδη σε χρήση διαλυτών με τις προαναφερθείσες ενώσεις, και θα μελετηθούν οι επιπτώσεις που θα έχει αυτή η αντικατάσταση στα επίπεδα του όζοντος στην τροπόσφαιρα.

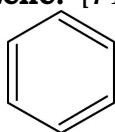
Αρχικά, δημιουργήσαμε ένα χημικό μηχανισμό ικανό να περιγράψει την οξείδωση των υπό μελέτη ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Για αυτό χρησιμοποιήσαμε ένα πρόγραμμα δημιουργίας χημικών μηχανισμών (CHEMATA), που στηρίζεται στις γενικές γνώσεις αποικοδόμησης των VOCs στην ατμόσφαιρα και σε ειδικές γνώσεις της κινητικής-χημικής συμπεριφοράς των υπό μελέτη ενώσεων ή συγγενών προς αυτών ενώσεων, που έχουν μελετηθεί σε θαλάμους προσομοίωσης.

Κατόπιν εισάγαμε τον παραγόμενο από το CHEMATA μηχανισμό σε ένα μοντέλο 0-διαστάσεων για να προσομοιώσουμε την οξείδωση των υπό μελέτη VOCs με την πάροδο του χρόνου και την επίδρασή τους στην παραγωγή του O<sub>3</sub>, του PAN και του HNO<sub>3</sub>.

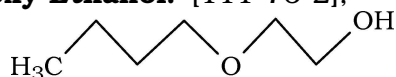
Συγκρίναμε τα αποτελέσματα και συμπεράσματα του μοντέλου μας με αυτά λεπτομερέστερων μηχανισμών για τις λίγες ενώσεις που τέτοιοι μηχανισμοί είναι διαθέσιμοι.

Οι έξι διαλύτες που επιλέχθηκαν να αντιπροσωπεύσουν τους ήδη σε χρήση, είναι οι εξής:

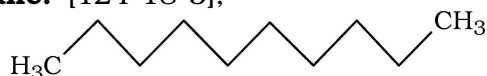
**Benzene:** [71-43-2],



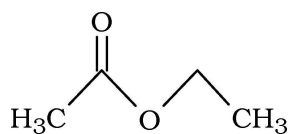
**Butoxy Ethanol:** [111-76-2],



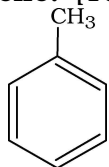
**Decane:** [124-18-5],



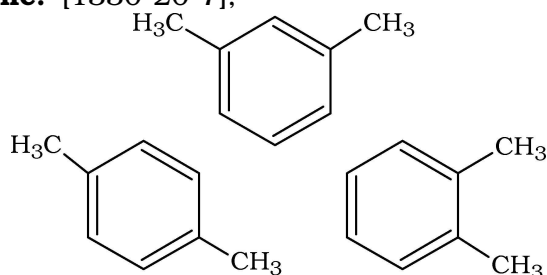
**Ethyl Acetate:** [141-78-6],



**Toluene:** [108-88-3],



**Xylene:** [1330-20-7],



Στα παρακάτω κεφάλαια ακολουθούν:

**Κεφάλαιο 3:** Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια συνοπτική περιγραφή της ατμοσφαιρικής χημείας των οργανικών πτητικών ενώσεων. Παρουσιάζεται η χημεία διαφόρων ομόλογων σειρών, όπως αλκάνια, αλκένια, κετόνες, αλδεΐδες και αρωματικές ενώσεις. Επίσης, γίνεται αναφορά στις πορείες παραγωγής και καταστροφής του όζοντος.

**Κεφάλαιο 4:** Παρουσιάζονται οι μεθοδολογίες ανάπτυξης και δημιουργίας χημικών μηχανισμών. Επίσης αναφέρονται οι κύριοι μηχανισμοί, οι οποίοι επικρατούν σήμερα στα μοντέλα χημείας και μεταφοράς. Τέλος, γίνεται μια περιληπτική περιγραφή του προγράμματος δημιουργίας και προσαρμογής χημικών μηχανισμών CHEMATA, καθώς και παρουσίαση του χημικού σχήματος οξείδωσης που παρήχθει με αυτό.

**Κεφάλαιο 5:** Στην ενότητα αυτή, γίνεται παρουσίαση του μοντέλου προσομοίωσης ατμοσφαιρικής χημείας που αναπτύχθηκε. Γίνεται αναφορά επίσης στις βασικές

αρχές δημιουργίας ενός μοντέλου 0-διαστάσεων καθώς και στην μαθηματική ολοκλήρωση της χημείας. Τέλος, στην ίδια ενότητα παρουσιάζονται τι είδους προσομοιώσεις έγιναν.

**Κεφάλαιο 6:** Παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα.



# Κεφάλαιο 3

## Ατμοσφαιρική χημεία οργανικών πτητικών ενώσεων

### Σύνοψη

Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η σύντομη ανασκόπηση της αποικοδόμησης των οργανικών πτητικών ενώσεων (VOCs) στην ατμόσφαιρα, ώστε να κατανοηθούν καλύτερα οι εργασίες που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και που παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια.

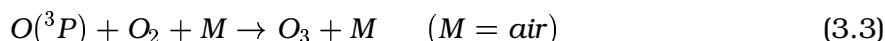
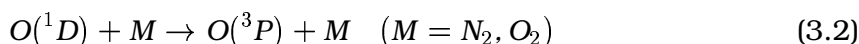
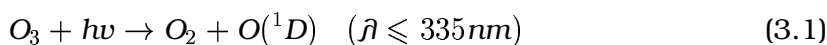
Η οξείδωση των οργανικών πτητικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα γίνεται κυρίως από τρία οξειδωτικά μέσα, τις ρίζες υδροξυλίου (OH), τις νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>) και το όζον (O<sub>3</sub>). Η δράση των ριζών υδροξυλίου λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της ημέρας, των νιτρικών ριζών κατά την διάρκεια της νύχτας, ενώ το όζον επιδρά καθ' όλη την διάρκεια του 24ωρου.

### 3.1 Ρίζες υδροξυλίου

#### 3.1.1 Παραγωγή OH

Η παρουσία σχετικά μικρής συγκέντρωσης όζοντος είναι ευεργετική στην τροπόσφαιρα, διότι η φωτοδιάσπαση του O<sub>3</sub> σε μήκη κύματος  $\lambda \leq 335\text{nm}$  δημιουργεί διεγερμένο ατομικό οξυγόνο O(<sup>1</sup>D) (DeMore *et al.*, 1997, Atkinson, 1997b). Με τη σειρά του το O(<sup>1</sup>D) μπορεί να αποδιεγερθεί σε O(<sup>3</sup>P) ή να αντιδράσει με υδρατμούς

και να δώσει ρίζες υδροξυλίου, όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις:



### 3.1.2 Κατανάλωση OH

Οι δύο κυριότερες πορείες καταστροφής των ριζών υδροξυλίου είναι η αντίδρασή τους με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και με μεθάνιο. Εκτός του μεθανίου οι ρίζες OH μπορούν να αντιδράσουν με τις περισσότερες οργανικές πτητικές ενώσεις πραγματοποιώντας απόσπαση υδρογόνου. Οι ρίζες OH αποτελούν την ένωση «κλειδί» στην οξειδωτική απομάκρυνση των VOC από την τροπόσφαιρα.

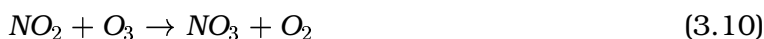


Επίσης, οι ρίζες OH δίνουν αντιδράσεις προσθήκης με ακόρεστες ενώσεις.

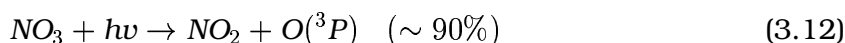
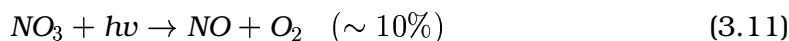
## 3.2 Νιτρικές ρίζες

### 3.2.1 Παραγωγή NO<sub>3</sub>

Η εκπομπή του μονοξειδίου του αζώτου (NO) στην τροπόσφαιρα από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές ακολουθείται από τις αντιδράσεις:



Λόγω της ταχύτατης φωτοδιάσπασης των νιτρικών ριζών,





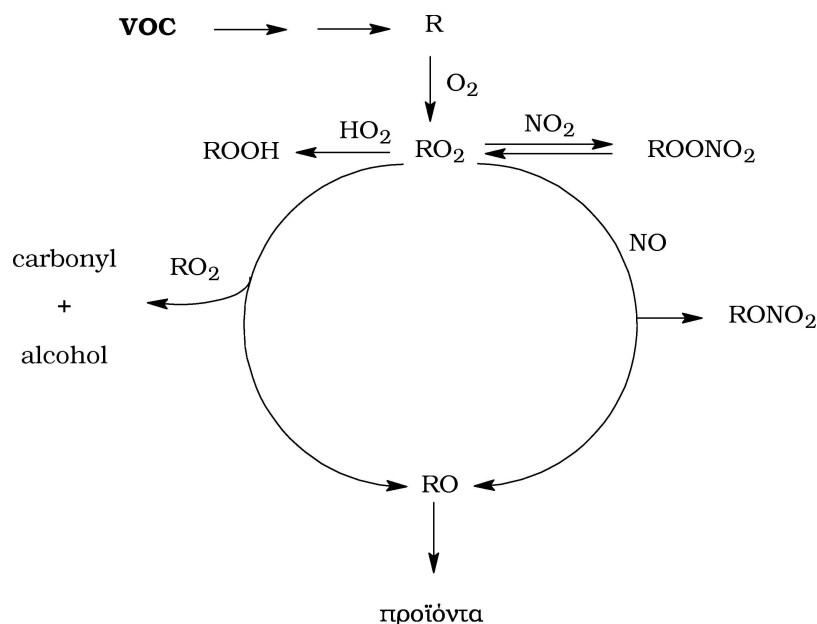
με χρόνο ζωής  $\sim 5s$  κατά την διάρκεια των μεσημεριανών ωρών, διασπώνται παράγοντας NO. Έτσι οι ρίζες NO<sub>3</sub> έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις κατά την διάρκεια της ημέρας.

### 3.2.2 Καταστροφή NO<sub>3</sub>

Οι νιτρικές ρίζες συμμετέχουν στην χημεία των νυκτερινών ωρών, διότι όπως αναφέρθηκε κατά την διάρκεια της ημέρας φωτολύονται. Οι αντιδράσεις που δίνουν είναι ανάλογες με εκείνες της απόσπασης υδρογόνου των ριζών OH.

### 3.3 Χημεία VOC - NO<sub>x</sub> - O<sub>x</sub> - HO<sub>x</sub> στην τροπόσφαιρα

Στην τροπόσφαιρα οι οργανικές πτητικές ενώσεις απομακρύνονται μέσω φυσικών διεργασιών όπως η υγρή και ξηρή εναπόθεση και μετασχηματίζονται μέσω χημικών διεργασιών. Έτσι, αντιδρούν με ρίζες υδροξυλίου, νιτρικές ρίζες, όζον και φωτολύονται. Σε αυτή την ενότητα θα γίνει λόγος για τις χημικές διεργασίες, οι οποίες αποτελούν και την κύρια αιτία απομάκρυνσης των VOC από την τροπόσφαιρα.



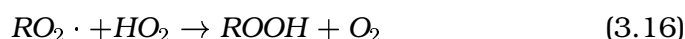
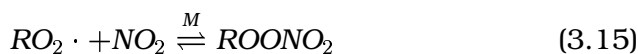
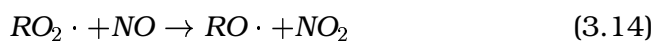
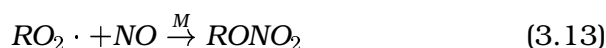
Σχήμα 3.1: Αποικοδόμηση VOC

Η αντίδραση με OH, NO<sub>3</sub> και η φωτόλυση, οδηγούν στην παραγωγή αλκυλ- ή υποκατάστατων αλκυλ- ριζών (R·). Η αντίδραση του O<sub>3</sub> με αλκένια και άλλες ενώσεις

που περιέχουν την ομάδα  $> C = C <$ , οδηγούν στην παραγωγή Criegee ενδιάμεσων (βλ. §3.5.3). Ένα γενικό σχήμα οξείδωσης των VOCs στην τροπόσφαιρα από ρίζες OH και  $NO_3$  δίδεται στο σχήμα 3.1.

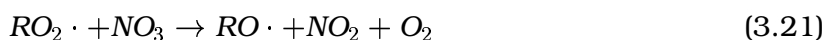
### 3.3.1 Αντιδράσεις των οργανικών περόξυ ριζών

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.1, οι περόξυ ρίζες αντιδρούν με NO,  $NO_2$ , ρίζες  $HO_2$  και άλλες οργανικές περόξυ ρίζες.



Το προϊόν προσθήκης  $ROONO_2$  είναι θερμικά ασταθές και διασπάται εύκολα δίνοντας και πάλι αλκυλοπερόξυ ρίζα και  $NO_2$ . Η αντίδραση 3.15, αποκτά σημασία σε αστικές περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις  $NO_2$ . Λόγω της αστάθειας της παραπάνω αντίδρασης, θεωρείται χαμηλής σημασίας για την τροπόσφαιρα. Αντίθετα όμως, σημαντικές είναι οι αντιδράσεις των  $RO_2 \cdot$  με NO και  $HO_2$ , λόγω του ότι ο συναγωνισμός τους είναι αυτός που καθορίζει εάν ένα σύστημα παράγει ή καταναλώνει  $O_3$ . Εάν υπερισχύει η αντίδραση με NO (αντίδραση 3.13 και 3.14), τότε το σύστημα είναι σε θέση να παράγει  $O_3$ , αντίθετα εάν υπερισχύει η αντίδραση με  $HO_2$  (3.16), το σύστημα καταναλώνει  $O_3$ . Η ένωση  $RONO_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της παραγωγής όζοντος καθόσον συμβαίνει παράλληλα με την αντίδραση απόσπασης οξυγόνου (O) από την  $RO_2 \cdot$  (3.14), που ξεκινάει την παραγωγή  $O_3$  από το  $NO_2$ . Τέλος, οι οργανικές περόξυ ρίζες αντιδρούν και με  $NO_3$ . Η αντίδραση αυτή είναι σημαντική μόνο κατά την

διάρκεια της νύχτας.



### 3.3.2 Παραγωγή οργανικών νιτρικών ενώσεων

Οι οργανικές νιτρικές ενώσεις ( $RONO_2$ ), παράγονται στο ένα κανάλι της αντίδρασης  $RO_2 + NO$  (βλ. αντίδραση 3.13) (Atkinson, 1997a), επίσης το κανάλι παραγωγής οργανικών νιτρικών ενώσεων, λειτουργεί ως καταβόθρα<sup>1</sup> για τα δύο αντιδρώντα. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός μετατροπής  $NO$  σε  $NO_2$  και  $RO_2 \cdot$  σε  $RO \cdot$  είναι χαμηλότερος, με αποτέλεσμα τον χαμηλότερο ρυθμό παραγωγής  $O_3$  και ριζών  $HO_2$ . Η ακριβή γνώση της παραγωγής των οργανικών νιτρικών ενώσεων από το κανάλι 3.13, είναι κρίσιμη για την σωστή πρόβλεψη της παραγωγής  $O_3$  σε θαλάμους προσομοίωσης<sup>2</sup>.

Για μικρά αλκύλια, η πορεία 3.14 κυριαρχεί, ενώ καθώς μεγαλώνει ο αριθμός των ανθράκων του αλκυλίου η προσθήκη παύει να είναι αμελητέα 3.13. Έτσι έχει αναπτυχθεί μια σχέση που μπορεί να προβλέψει το ποσοστό που θα προχωρήσει η αντίδραση προς την προσθήκη  $NO$  ή την απόσπαση οξυγόνου (Carter and Atkinson, 1989a):

$$\frac{k_a}{k_b} = \left[ \frac{Y_0^{300} \cdot [M] \cdot (T/300)^{-m_0}}{1 + \frac{Y_0^{300} \cdot [M] \cdot (T/300)^{-m_0}}{Y_\infty^{300} \cdot (T/300)^{-m_\infty}}} \right] \cdot F^z$$

όπου  $k_a$  είναι η σταθερά αντίδρασης του καναλιού 3.13 και  $k_b$  του 3.14 και

$$z = \left[ 1 + \left[ \log \left( \frac{Y_0^{300} \cdot [M] \cdot (T/300)^{-m_0}}{Y_\infty^{300} \cdot (T/300)^{-m_\infty}} \right) \right]^2 \right]^{-1}$$

και

$$Y_0^{300} = a \cdot e^{\beta \cdot n}$$

με  $n$  να είναι ο αριθμός των ανθράκων στην ρίζα  $RO_2$  και  $a$  και  $\beta$  σταθερές, οι οποίες προσδιορίζονται πειραματικά. Έτσι, λόγω της εξάρτησης της παραγωγής των  $RONO_2$  από την θερμοκρασία και την πίεση, η παραγωγή μειώνεται αυξάνοντας την θερμοκρασία και μειώνοντας την πίεση (Atkinson, 1997a).

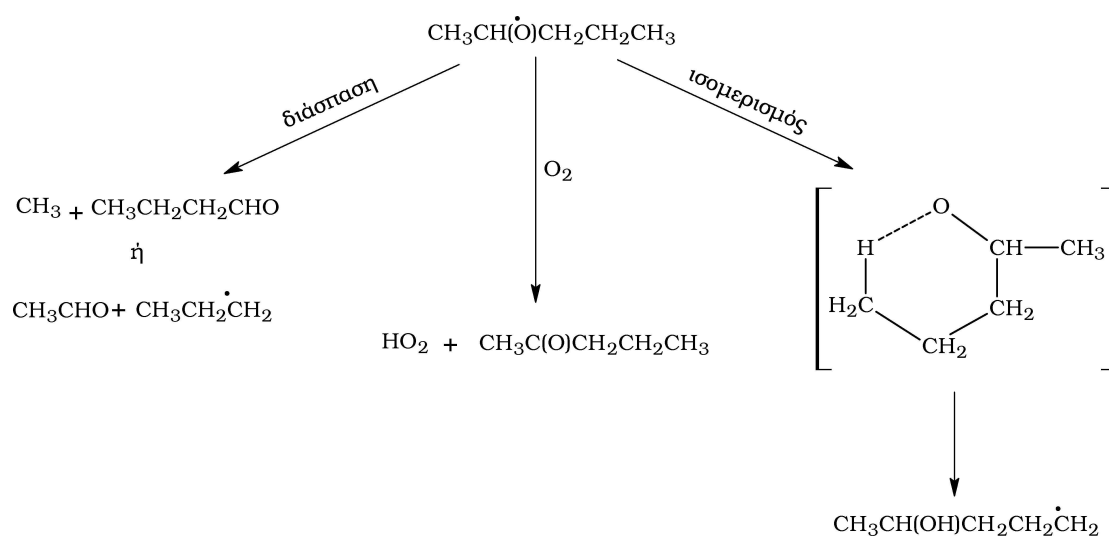
<sup>1</sup>Με τον όρο *καταβόθρα* δηλώνεται η απομάκρυνση των αντιδρώντων από το σύστημα, λόγω σχηματισμού σταθερού προϊόντος.

<sup>2</sup>Αγγλικός όρος: “smog” chambers

### 3.3.3 Αντιδράσεις αλκόξυ ριζών (RO·)

Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.1, οι αλκόξυ ρίζες παράγονται ως ενδιάμεσο προϊόν κατά την αποικοδόμηση των VOCs. Οι επακόλουθες αντιδράσεις των αλκόξυ ριζών καθορίζουν τα προϊόντα παραγωγής και το ποσό της μετατροπής του NO σε NO<sub>2</sub> μέσω των δεύτερης γενιάς ριζών RO<sub>2</sub>· και HO<sub>2</sub> και ως εκ τούτου και το τελικό ποσό παραγωγής του O<sub>3</sub>.

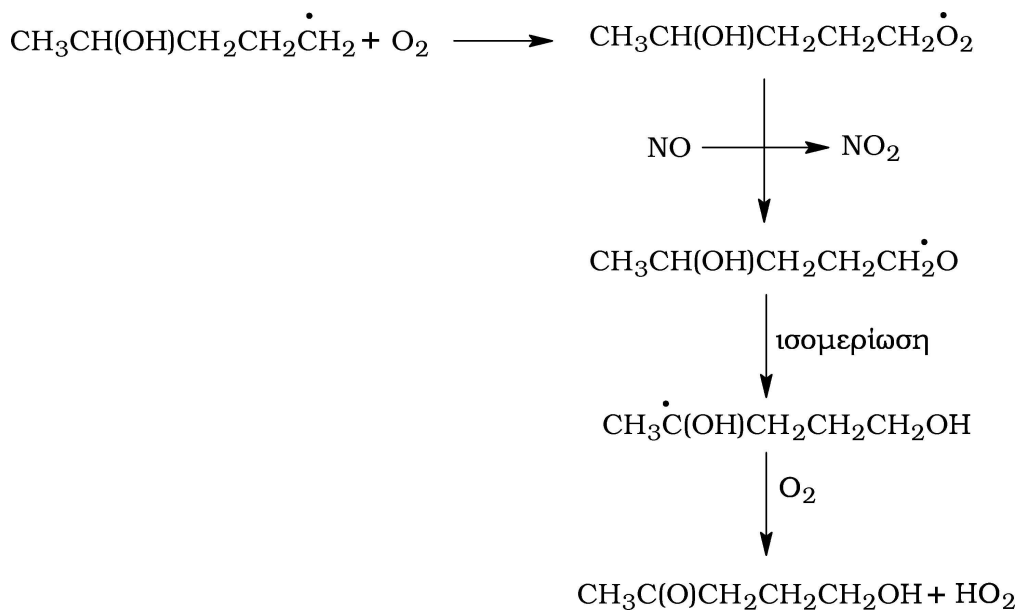
Στην τροπόσφαιρα οι αλκόξυ ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με O<sub>2</sub>, να διασπαστούν μονομοριακά ή να ισομεριστούν με 1,5 μετακίνηση του υδρογόνου (H), μέσω μιας βμελής μεταβατικής κατάστασης. Μια τέτοια αντίδραση φαίνεται στο σχήμα 3.2 για την 2-πεντόξυ ρίζα, που έχει παραχθεί μέσω αντίδρασης OH με n-πεντάνιο παρουσία NO.



Σχήμα 3.2: Αντιδράσεις αλκόξυ ριζών

Τόσο τα προϊόντα παραγωγής, όσο και ο συνολικός αριθμός των μορίων NO που μετατρέπονται κατά την αποικοδόμηση των αλκόξυ ριζών σε NO<sub>2</sub>, εξαρτώνται από τις πορείες αντίδρασης που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα, η αντίδραση C<sub>n</sub>-αλκόξυ ρίζας με το μοριακό οξυγόνο (O<sub>2</sub>), οδηγεί στην παραγωγή μιας C<sub>n</sub>-καρβονυλικής ένωσης και σε μετατροπή ενός μορίου NO σε NO<sub>2</sub>. Η απόσπαση της αλκόξυ ρίζας οδηγεί σε δύο ή και περισσότερες καρβονυλικές ενώσεις, που η κάθε μία από αυτές περιέχει λιγότερα άτομα άνθρακα από την αρχική C<sub>n</sub>-αλκόξυ ρίζα και τελικά μετατρέπεται

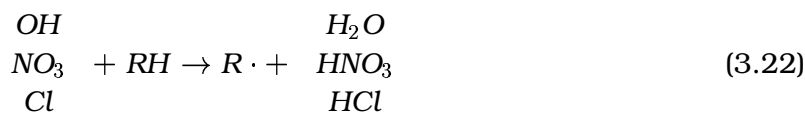
περισσότερα του ενός NO σε NO<sub>2</sub> (βλέπε σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Πορεία της υδροξυλιωμένης ρίζας R·, που παράγεται από ισομερισμό της C<sub>n</sub>-αλκόξυ ρίζας

### 3.4 Τροποσφαιρική χημεία των αλκανίων (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

Η τροποσφαιρική χημεία των αλκανίων περιορίζεται μονάχα στις αντιδράσεις τους με ρίζες OH και NO<sub>3</sub>, και στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης με ρίζες χλωρίου Cl. Όπως και σε άλλα κορεσμένα VOCs, η αντίδραση με OH προχωρά με απόσπαση ατόμου υδρογόνου από τον δεσμό C-H:



Σε όλες τις ατμοσφαιρικές συνθήκες οι αλκυλο ρίζες αντιδρούν γρήγορα και εξ ολοκλήρου με ατμοσφαιρικό οξυγόνο (O<sub>2</sub>), δίνοντας αλκυλοπερόξυ ρίζες (RO<sub>2</sub>·). Η ταχύτητα της αντίδρασης στους 298 K και σε ατμοσφαιρική πίεση είναι  $\gtrsim 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson, 1997a). Η περαιτέρω τύχη μιας αλκυλοπερόξυ ρίζας συζητήθηκε στη §3.3.1.

### 3.5 Τροποσφαιρική χημεία των αλκενίων ( $C_nH_{2n}$ )

Στην τροπόσφαιρα τα αλκένια αντιδρούν με ρίζες OH, Cl, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>.

#### 3.5.1 Αντίδραση αλκενίων με OH

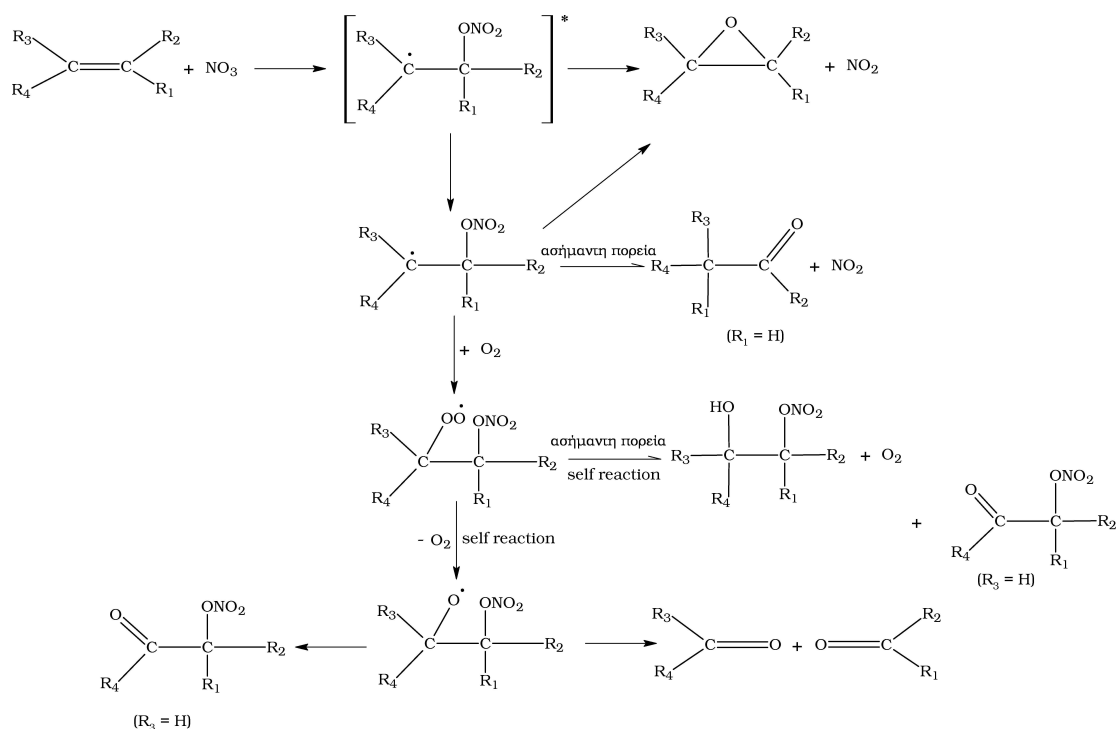
Η αντίδραση των αλκενίων με ρίζα OH, γίνεται κυρίως με προσθήκη της ρίζας OH στον διπλό δεσμό. Σε ένα πολύ μικρό ποσοστό ~ 5% (Atkinson, 1997a) μπορεί να γίνει και απόσπαση H. Η απόσπαση αποκτά σημασία για αλκένια με μεγάλη αλυσίδα. Η αντίδραση προσθήκης μπορεί να γίνει και στους δύο άνθρακες που έχουν δημιουργήσει τον διπλό δεσμό, σε ποσοστό που διαφέρει ανάλογα με το αλκένιο.

Σε όλες πάντως τις περιπτώσεις το προϊόν της προσθήκης είναι μια β-υδροξυ-άλκυλο ρίζα, η οποία αναμένεται να αντιδράσει ταχύτατα με ατμοσφαιρικό οξυγόνο, κατ' αναλογία με τις άλκυλο ρίζες και να δώσει β-υδροξυαλκυλοπερόξυ ρίζες. Οι ρίζες αυτές θα δώσουν αντιδράσεις παρόμοιες με εκείνες των αλκυλοπερόξυ ριζών (Atkinson, 1997a) (βλ. §3.3.1).

#### 3.5.2 Αντίδραση αλκενίων με NO<sub>3</sub>

Η αντίδραση NO<sub>3</sub> ρίζας με αλκένια, προχωράει με την προσθήκη της νιτρικής ρίζας στον διπλό δεσμό. Η απόσπαση υδρογόνου είναι αμελητέα. Η αντίδραση προσθήκης δίνει αρχικά μία β-νιτροάλκυλο ρίζα, η οποία στη συνέχεια είτε διασπάται δίνοντας οξιράνιο και NO<sub>2</sub>, είτε σταθεροποιείται θερμικά έπειτα από σύγκρουση με τρίτο σώμα (M) και δίνει την σταθεροποιημένη β-νιτροάλκυλο ρίζα.

Με την σειρά της η β-νιτροάλκυλο ρίζα αντιδρά με μοριακό O<sub>2</sub> δίνοντας την β-νιτροαλκυλοπερόξυ ρίζα. Στη συνέχεια, οι β-νιτροαλκυλοπερόξυ ρίζες μπορούν να δώσουν μία σειρά αντιδράσεων, είτε μεταξύ τους, είτε με άλλες β-νιτροαλκυλοπερόξυ ρίζες κατά αντιστοιχία με τις αλκυλοπερόξυ ρίζες, δίνοντας τελικά νιτροκαρβονυλικές ενώσεις. Οι παραπάνω αντιδράσεις συνοψίζονται στο σχήμα 3.4 (Berndt and Böge, 1995). Με \*, συμβολίζονται οι ενεργειακά διεργεμένες καταστάσεις.



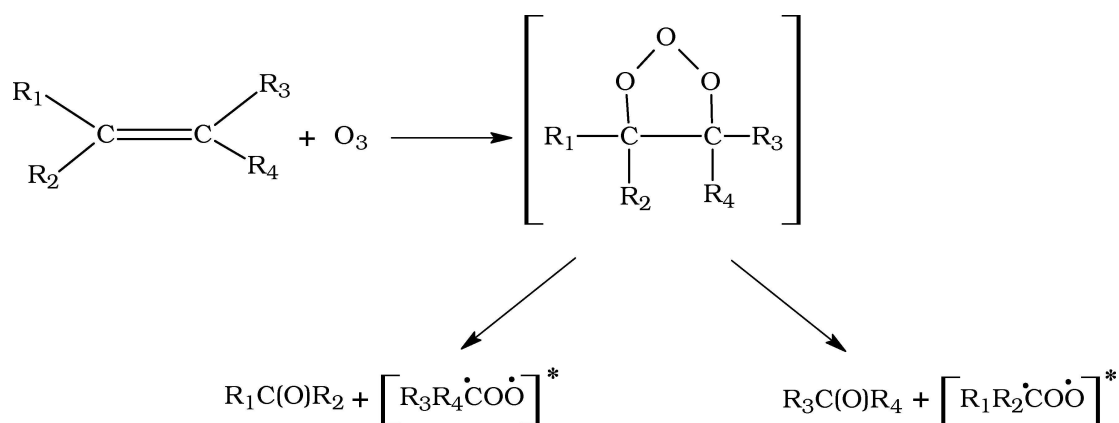
Σχήμα 3.4: Μηχανισμός αντίδρασης αλκενίων με ρίζες NO<sub>3</sub>

### 3.5.3 Αντίδραση αλκενίων με O<sub>3</sub>

Η οζονόλυση των αλκενίων γίνεται αρχικά με την προσθήκη του O<sub>3</sub> στον διπλό δεσμό, δημιουργώντας ένα οζονίδιο. Στη συνέχεια, η διάσπαση του οζονιδίου οδηγεί στην παραγωγή μιας καρβονυλικής ένωσης και μιας δονητικά διεγερμένης δίρριξης ένωσης, η οποία ονομάζεται «δίρριζο Criegee», ή όπως μετονομάστηκε πρόσφατα «ενδιάμεσο Criegee» (Criegee, 1975). Ο μηχανισμός της οζονόλυσης περιγράφεται στο σχήμα 3.5 (Atkinson, 1997a).

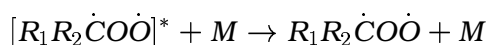
#### Διάσπαση ενδιάμεσων Criegee

Τα προϊόντα διάσπασης ή αντίδρασης των ενδιάμεσων Criegee δεν είναι επαρκώς μελετημένα. Η διάσπασή τους οδηγεί στην δημιουργία οργανικών οξέων καθώς και καρβονυλικών ενώσεων, οι οποίες ονομάζονται δευτερογενείς καρβονυλικές ενώσεις και η απόδοσή τους έχει δείχτει ότι εξαρτάται από τα επίπεδα της σχετικής υγρασίας που επικρατούν κατά την ώρα της οζονόλυσης (Neeb et al., 1997).

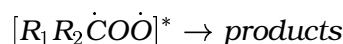


Σχήμα 3.5: Οζονόλυση αλκενίων

Τα δίρριζα Criegee μπορούν είτε να σταθεροποιηθούν θερμικά :



είτε να διασπαστούν (βλ. σχήμα 3.6, *Atkinson, 1997a, Martinez and Herron, 1988, Niki et al., 1987a, Tuazon et al., 1997*):



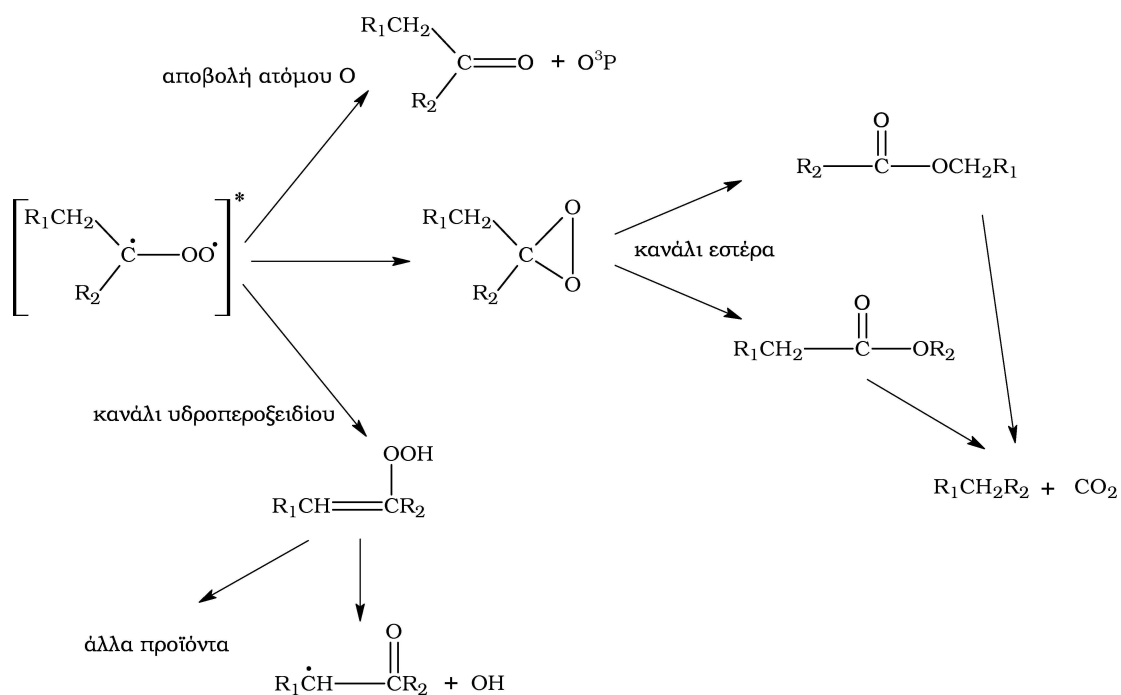
## 3.6 Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες στην ατμόσφαιρα μπορούν είτε να φωτολυθούν, είτε να αντιδράσουν με ρίζες OH, Cl και NO<sub>3</sub>. Η αντίδρασή τους με O<sub>3</sub> είναι ιδιαίτερα αργή, διότι δεν υπάρχει ακόρεστος δεσμός C=C. Αντίδραση ακόρεστων αλδευδών με O<sub>3</sub> είναι πιθανή και γίνεται όπως και για τα αλκένια (§3.5.3).

### 3.6.1 Φωτόλυση αλδευδών

Η φωτόλυση των αλδευδών προχωράει κυρίως με διάσπαση του μορίου και παραγωγή είτε της ρίζας HCO και ακυλοριζών, είτε του αλδευδικού υδρογόνου και ακυλοριζών. Η πιο καλά μελετημένη αντίδραση φωτοδιάσπασης, είναι αυτή της φορμαλδεΐδης (*Atkinson, 1994*), με πιο σημαντική την 3.23 (μεγαλύτερη ταχύτητα φω-





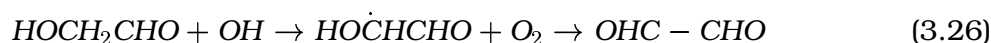
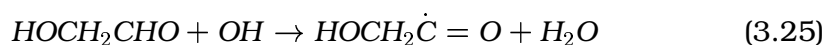
Σχήμα 3.6: Μηχανισμός διάσπασης ενδιάμεσων Criegee

τοδιάσπασης):



### 3.6.2 Αντίδραση αλδεϋδών με OH

Η αντίδραση με ρίζες OH γίνεται κυρίως μέσω απόσπασης του αλδεϋδικού υδρογόνου, ενώ απόσπαση υδρογόνου από την αλυσίδα του αλκυλίου είναι αμελητέα (Atkinson, 1994). Πιστεύεται ότι αρχικά η ρίζα OH προστίθεται στον διπλό δεσμό, και στη συνέχεια φεύγει ένα μόριο νερού με ταυτόχρονη δημιουργία μιας άκυλο ρίζας. Οι Niki *et al.* (1987b) υπολόγισαν ότι για την υδροξυακεταλδεϋδη γίνεται απόσπαση αλδεϋδικού υδρογόνου κατά 80%, ενώ το υπόλοιπο 20% των υδρογόνων αποσπώνται από τον α-άνθρακα με παραγωγή γλυοξάλης:



Είναι πιθανό σε άλλες οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και

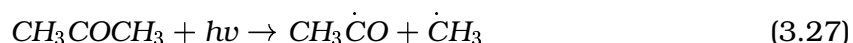
έχουν παρόμοια δομή, να συμβαίνει μία αντίστοιχη διαδικασία. Η απόσπαση του αλδεϋδικού υδρογόνου οδηγεί στην παραγωγή της άκυλο ρίζας, η οποία δεσμεύει ταχύτητα ένα μόριο οξυγόνου και δημιουργείται η ακυλοπερόξυ ρίζα,  $RC(O)OO$ . Οι ακυλοπερόξυ ρίζες μπορούν να δώσουν αντιδράσεις παρόμοιες με τις ακυλοπερόξυ ρίζες που περιγράφηκαν στην σελίδα 26.

### 3.6.3 Αντίδραση αλδεϋδών με $NO_3$

Η αντίδραση με τις ρίζες  $NO_3$  προχωρά με απόσπαση του αλδεϋδικού υδρογόνου και παραγωγή  $HNO_3$ , όπως και με τις ρίζες  $OH$  οπότε παράγεται  $H_2O$ , αλλά γενικά οι αντιδράσεις με  $NO_3$  είναι πιο αργές, από τις αντίστοιχες με ρίζες  $OH$ . Οι αντιδράσεις που δίνουν οι άκυλο ρίζες που παράγονται, έχουν συζητηθεί στην προηγούμενη ενότητα.

## 3.7 Κετόνες

Οι κετόνες, όπως και οι αλδεϋδες, δεν έχουν ακόρεστο δεσμό  $C=C$  οπότε αντιδρούν με  $O_3$  πολύ αργά. Η φωτόλυσή τους γίνεται με διάσπαση του δεσμού του άνθρακα του καρβονυλίου με κάποιον γειτονικό του άνθρακα, όπως φαίνεται στην περίπτωση της ακετόνης (Atkinson, 1994):



Μεγαλύτερες ομόλογες ενώσεις (MEK, MIBK), αναμένεται να δώσουν παρόμοια φωτοδιάσπαση (Atkinson, 1994). Οι δικαρβονυλικές ενώσεις με τα δύο καρβονύλια σε γειτονικούς άνθρακες ακολουθούν παρόμοια φωτοδιάσπαση, αλλά η δικαρβονυλική άκυλο ρίζα που παράγεται είναι ασταθής και διασπάται στην μονοκαρβονυλική άκυλο ρίζα και  $CO$  (Green, 1990):



Οι ρίζες  $OH$  και  $NO_3$  αντιδρούν με απόσπαση υδρογόνου από την πλευρική αλκυλομάδα του καρβονυλίου, και παράγουν άκυλο ρίζες που περιέχουν μία καρβονυλομάδα. Οι ρίζες αυτές αναμένεται να αντιδράσουν με ατμοσφαιρικό οξυγόνο, να

δώσουν αλκυλοπερόξυ ρίζες με μία καρβονυλομάδα, και να αντιδράσουν περαιτέρω όπως περιγράφεται στην §3.3.1.

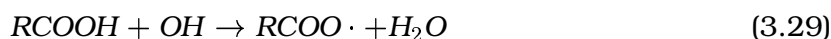
### 3.8 Αλκοόλες

Οι αλκοόλες αντιδρούν και αυτές με ρίζες OH, Cl ή NO<sub>3</sub> με απόσπαση υδρογόνου. Εάν υπάρχει α-υδρογόνο ως προς το υδροξύλιο, τότε αναμένεται να αποσπαστεί αυτό και να δώσει α-υδροξυάλκυλο ρίζες (Atkinson, 1994). Οι α-υδροξυάλκυλο ρίζες, όπως και οι α,δ-διυδροξυάλκυλο ρίζες, αναμένεται να αντιδράσουν αποκλειστικά με μοριακό οξυγόνο και να δώσουν καρβονυλικές ενώσεις και HO<sub>2</sub>. Αν η αλκοόλη δεν έχει α-υδρογόνα, η απόσπαση υδρογόνου θα γίνει από τις πλευρικές ομάδες αλκυλίων.

Οι αλκοόλες αντιδρούν πολύ αργά με O<sub>3</sub>, λόγω έλλειψης διπλού δεσμού, και έτσι η αντίδραση αυτή δεν έχει μεγάλη σημασία σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (Atkinson, 1994).

### 3.9 Καρβοξυλικά οξέα

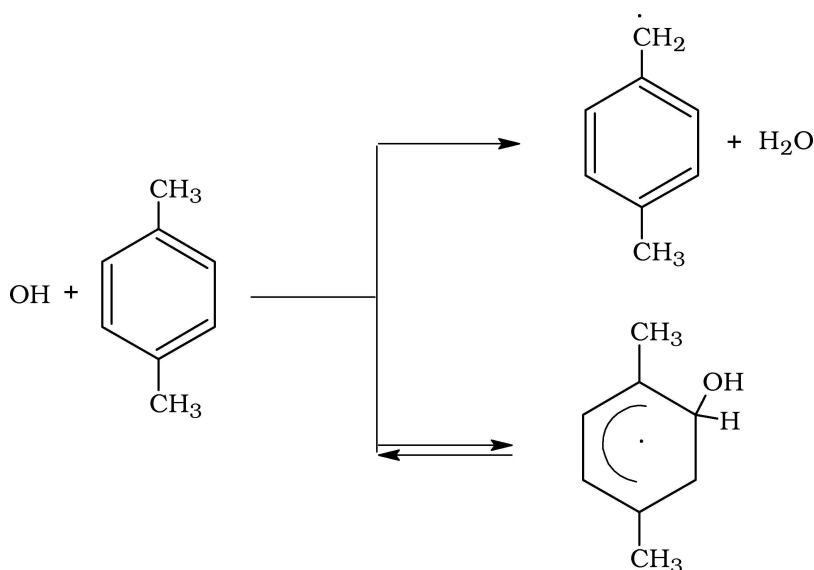
Τα καρβοξυλικά οξέα δίνουν αργές αντιδράσεις με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας. Οι κύριες πορείες απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα είναι η ξηρή και η υγρή εναπόθεση. Η κύρια αντίδραση που δίνουν τα καρβοξυλικά οξέα είναι η απόσπαση του καρβοξυλικού υδρογόνου από τις ρίζες OH, με την απόσπαση υδρογόνου από την άλκυλο αλυσίδα να είναι δευτερεύουσας σημασίας (Atkinson, 1994). Η ακυλόξυ ρίζα που σχηματίζεται, χάνει ταχύτατα ένα μόριο CO<sub>2</sub> και μετατρέπεται σε άλκυλο ρίζα (βλ. 3.4). Η αντίδραση που δίνουν τα οξέα, φαίνεται παρακάτω:



Δεν υπάρχουν δεδομένα για αντίδραση των καρβοξυλικών οξέων με O<sub>3</sub> και ρίζες NO<sub>3</sub>, αλλά αναμένεται η αντίδραση με ρίζες OH να είναι η κύρια πορεία χημικής καταστροφής τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (Atkinson, 1994).

### 3.10 Αρωματικές ενώσεις

Το βενζόλιο και άλλες ενώσεις όπως το βενζόλιο που διαθέτουν ένα επιπρόσθετο μεθύλιο, όπως είναι το τολουόλιο και τα ξυλένια (o-, m- & p-), αντιδρούν με ρίζες OH και NO<sub>3</sub> (Atkinson, 1994). Η αντίδραση με ρίζα OH, προχωράει με απόσπαση υδρογόνου, από τον δεσμό C – H του μεθυλίου όταν πρόκειται για το τολουόλιο και τα ξυλένια, ενώ στην περίπτωση του βενζολίου, η απαγωγή υδρογόνου γίνεται από τον άνθρακα του δακτυλίου. Η ρίζα OH, μπορεί επίσης να κάνει αντίδραση προσθήκης στον αρωματικό δακτύλιο και να παράγει ένα υδροξυκυκλοεξαδιένιο ή μία αλκυλοποκατεστημένη υδροξυκυκλοδιενική ρίζα. Ως παράδειγμα, παρατίθεται η αντίδραση p-ξυλενίου με ρίζα OH: Το κανάλι προσθήκης της ρίζας OH, είναι αναστρεφόμενο σε



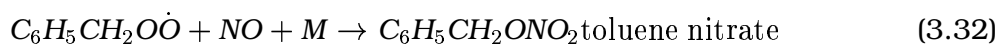
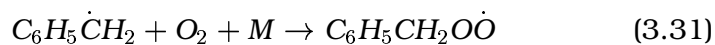
Σχήμα 3.7: Αντίδραση p-ξυλενίου με ρίζα OH

υψηλές θερμοκρασίες, λόγω θερμικής διάσπασης του ενδιάμεσου<sup>3</sup>. Ο χρόνος ζωής των ενδιάμεσων OH-βενζολίου και OH-τολουολίου, λόγω της θερμικής διάσπασης είναι ~ 0.2 – 0.3 s στους 298K και ~ 0.025 s στους 325K.

Το κανάλι της απόσπασης υδρογόνου υπολογίζεται ≤ 10% της συνολικής αντίδρασης του βενζολίου σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Ως παράδειγμα

<sup>3</sup>Αγγλική ορολογία: adduct

παρουσιάζεται η αντίδραση της τολουολικής ρίζας παρουσία NO στην τροπόσφαιρα :



Η απόδοση του toluene nitrate, από την αντίδραση του NO με την τολουολική περόξυ ρίζα, είναι  $\sim 10 - 12\%$  σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση (Atkinson, 1994).



# Κεφάλαιο 4

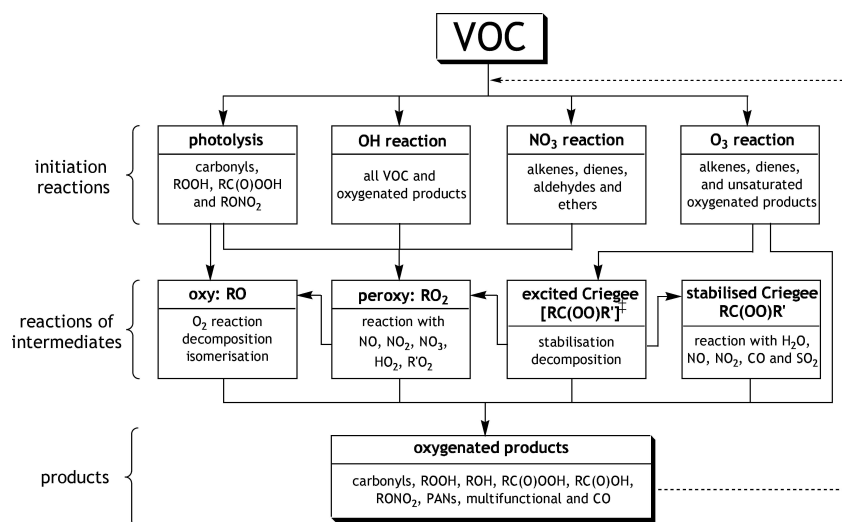
## Δημιουργία χημικών μηχανισμών

Σήμερα ένας μεγάλος αριθμός από διαφορετικούς χημικούς μηχανισμούς, χρησιμοποιείται για να περιγράψει την χημεία στην αέρια φάση στα αριθμητικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμοσφαιρικής χημείας. Οι μηχανισμοί περιλαμβάνουν κινητικά δεδομένα για ανόργανες και ένα μεγάλο σύνολο από οργανικές πτητικές ενώσεις. Η σύγκριση μεταξύ των μηχανισμών έχει φανερώσει ότι τα αποτελέσματα των μοντέλων διαφοροποιούνται με ισχυρή εξάρτηση από τον χρησιμοποιούμενο μηχανισμό για τη προσομοίωση της χημείας των οργανικών πτητικών ενώσεων (*Kuhn et al.*, 1998, *Lucken et al.*, 1999). Στη περιγραφή της ανόργανης χημείας, οι περισσότεροι μηχανισμοί είναι παρόμοιοι, ενώ διαφέρουν σημαντικά στην χημεία των VOCs.

Ο πιο γνωστός λεπτομερής μηχανισμός, που έχει αναπτυχθεί στην Ευρώπη είναι ο MASTERCHEMICALMECHANISM (MCM) (*Saunders et al.*, 2003a, *Jenkin et al.*, 2003). Ο MCM (έκδοση 3.0), περιλαμβάνει 4531 διαφορετικές χημικές ενώσεις και 12691 αντιδράσεις για να περιγράψει την χημεία 125 οργανικών πτητικών ενώσεων. Ο MCM, έχει αναπτυχθεί ακολουθώντας το γενικό σχήμα 4.1. Οι σταθερές αντιδράσεων που δεν είναι γνωστές υπολογίζονται κάνοντας χρήση Σχέσεων Δομής Δραστικότητας (*Saunders et al.*, 2003a, *Jenkin et al.*, 2003).

Από την άλλη πλευρά η καταγραφή των εκπομπών όπως για παράδειγμα *Middleton et al.* (1990), περιλαμβάνει περίπου 600 εκπεμπόμενους VOCs, οι οποίοι πολλές φορές δεν διακρίνονται μεταξύ των ισομερών τους.

Ένας πλήρης μηχανισμός περιλαμβάνει αρκετές από τις βιογενώς και ανθρωπογε-



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής αντιδράσεων στον μηχανισμό MCM

νώς εκπεμπόμενες ενώσεις και λόγω του τεράστιου αριθμού των κινητικών δεδομένων είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθεί σε μοντέλα τριών διαστάσεων, διότι ο υπολογιστικός χρόνος γίνεται πολύ μεγάλος.

Διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν αναπτυχθεί για την μείωση των χημικών μηχανισμών. Η μείωση περιορίζεται από την απαίτηση, τα αποτελέσματα του μειωμένου μηχανισμού να μην διαφέρουν σημαντικά από τα αποτελέσματα που θα έπαιρνε κανείς από τον πλήρη μηχανισμό. Αυτό σημαίνει ότι το σφάλμα το οποίο υπεισέρχεται από την μείωση θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Ο σκοπός λοιπόν είναι να βρεθεί ο καλύτερος συμβιβασμός μεταξύ του απαιτούμενου χρόνου για τους μαθηματικούς υπολογισμούς και του σφάλματος στις υπολογισμένες συγκεντρώσεις.

Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί δύο αρχές για την μείωση των χημικών μηχανισμών, αυτή της μοριακής και αυτή της δομικής συσσώρευσης.

- Ομαδοποίηση κατά μόριο. Η προσέγγιση αυτή ομαδοποιεί τα μόρια με «μόρια μηχανισμού»<sup>1</sup>. Για παράδειγμα, αναπαράσταση όλων των αλκανίων με το ALK<sup>2</sup>. Για αυτό τον λόγο γίνεται η υπόθεση, ότι οι ιδιότητες των ενώσεων που ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά, δεν διαφέρουν σημαντικά από αυτές των μορίων

<sup>1</sup>mechanism species

<sup>2</sup>lumping group: ομάδα συσσώρευσης



μηχανισμού. Τα κινητικά δεδομένα και οι αποδόσεις των αντιδράσεων προς τις διαφορετικές κατευθύνσεις υπολογίζονται από τα κινητικά δεδομένα και τις αποδόσεις όλων των αλκανίων. Αυτή η προσέγγιση έχει χρησιμοποιηθεί στον μηχανισμό RACM (*Stockwell et al.*, 1997) και στον SAPRC (*Carter*, 1990, May 2000).

- Ομαδοποίηση κατά δομή. Η προσέγγιση αυτή λαμβάνει υπ' όψη της τους δεσμούς άνθρακα και τις χαρακτηριστικές ομάδες. Έχει εφαρμοστεί στον carbon bond mechanism από τους *Gery et al.* (1989).

Στην προσέγγιση της ομαδοποίησης κατά μόριο, είναι θεωρητικά πιθανότερη η λήψη περισσότερων πληροφοριών για το «πραγματικό» μόριο, από ότι στην δομική προσέγγιση.

Η πολυπλοκότητα της διαδικασίας της «συσσώρευσης»<sup>3</sup>, δημιουργεί δυσκολίες στην προσθήκη νέων κινητικών δεδομένων στον μηχανισμό. Δυσκολίες επίσης εισέρχονται στην διαμόρφωση νέων ή τροποποίηση των υπάρχουσων ομάδων συσσώρευσης<sup>4</sup>.

Για να ξεπεραστούν οι παραπάνω δυσκολίες ο Frank Kirchner (*Kirchner*, 2004), σχεδίασε το πρόγραμμα CHEMATA (CHemical Mechanism Adaptation to Tropospheric Applications)<sup>5</sup>.

## 4.1 Η ιδέα του CHEMATA

Το πρόγραμμα CHEMATA, είναι γραμμένο σε Fortran 77, και όπως υποδηλώνει και το όνομά του, αφορά στην προσαρμογή και τροποποίηση χημικών μηχανισμών, για την εκμετάλλευσή τους σε τροποσφαιρικά μοντέλα χημείας.

Υπάρχουν δύο κύρια βήματα στο πρόγραμμα CHEMATA:

- Πρώτα το πρόγραμμα υπολογίζει όλα τα κινητικά δεδομένα, τα ποσοστά απόδοσης και την δομή των προϊόντων των «πραγματικών» μορίων, και έπειτα

---

<sup>3</sup>lumping

<sup>4</sup>lumping groups

<sup>5</sup>Το CHEMATA είναι ελεύθερο πρόγραμμα και μπορεί να μεταμορφωθεί από την διεύθυνση <http://lpas.epfl.ch/MOD/freeware/chemata/chemata.html>

- εφαρμόζεται η διαδικασία συσσώρευσης με σκοπό την εξαγωγή των δεδομένων για τα μόρια μηχανισμού.

Με τον όρο «πραγματικά» μόρια, ορίζονται τα πραγματικά χημικά μόρια, που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα (π.χ. μεθάνιο, n-βουτάνιο κ.α.), ενώ τα μόρια μηχανισμού είναι τα μόρια που χρησιμοποιούνται στον μηχανισμό για να περιγράψουν την χημεία πολλές φορές και ολόκληρων ομάδων από πραγματικά χημικά μόρια (π.χ. ALK για τα αλκάνια, OLE για τα αλκένια).

Για τον υπολογισμό των δεδομένων των πραγματικών μορίων, η δομή του καθένα μορίου αντιπροσωπεύεται με ένα κωδικό αριθμό. Αυτός ο κωδικός περιλαμβάνει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για τα άτομα του μορίου και πως αυτά είναι διαμορφωμένα, καθώς επίσης και πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές του ομάδες. Για την περιγραφή των χημικών αντιδράσεων ο κωδικός που περιγράφει την δομή αλλάζει έτσι ώστε να αντιπροσωπεύει πλέον την δομή του προϊόντος της αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται οι αντιδράσεις όλων των χημικών μορίων.

Βασιζόμενο το CHEMATA σε αυτούς τους κωδικούς αριθμούς είναι σε θέση να εξακριβώσει για ποια μόρια τα πειραματικά κινητικά δεδομένα (ταχύτητες αντιδράσεων, ποσοστά παραγωγής προϊόντων), είναι γνωστά, έχουν δηλαδή οριστεί στα αρχεία εισόδου. Εάν τα δεδομένα αυτά δεν είναι ορισμένα, τότε υπολογίζονται με βάση σχέσεων δομής-δραστικότητας<sup>6</sup> (Atkinson, 1994, Kwok and Atkinson, 1995, Aschmann and Atkinson, 1995, Kirchner and Stockwell, 1996, Neeb, 2000).

Προκειμένου η διαδικασία συσσώρευσης να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο ελαστική, το CHEMATA επιτρέπει τον ορισμό όλων των μορίων μηχανισμού με βάση τις χαρακτηριστικές τους ομάδες, την ικανότητά τους προς αντίδραση και το μήκος της αλυσίδας τους. Το CHEMATA συγκρίνει τους παραπάνω όρους που συμμετέχουν στον ορισμό των μορίων μηχανισμού με όλους τους κωδικούς αριθμούς των πραγματικών μορίων, με σκοπό να προσδιοριστεί η καταλληλότερη ομάδα συσσώρευσης για κάθε ένα πραγματικό μόριο.

---

<sup>6</sup>Structure-Reactivity Relationships, SAR

## 4.2 Περιγραφή του υπολογισμού των αντιδράσεων των χημικών ενώσεων στο CHEMATA

Ο χρήστης του CHEMATA, μπορεί να εισάγει τις χημικές δομές στο πρόγραμμα εισάγοντας τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του μορίου, τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην κύρια αλυσίδα ή κύριο δακτύλιο, την θέση και το είδος της χαρακτηριστικής ομάδας καθώς και τις πλευρικές αλυσίδες. Στην περίπτωση για παράδειγμα του μορίου 3-μέθυλο-1-βουτάνιο ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), η δομή μπορεί να δηλωθεί ως εξής:

5 4 3x1 1d

Ο παραπάνω κωδικός αναλύεται ως εξής: 5 άτομα άνθρακα στο μόριο, 4 άτομα άνθρακα στην κύρια αλυσίδα, ομάδα μεθυλίου στην θέση 3 (3x1), διπλός δεσμός στο άτομο άνθρακα στην πρώτη θέση (1d). Ένα πλήρη οδηγό των πιθανών παραμέτρων εισόδου καθώς και την μετατροπή των παραπάνω δομών σε κωδικούς αριθμούς, μπορεί να βρει κανείς στο *Kirchner* (2004).

### 4.2.1 Υπολογισμός δομών των αντιδρώντων

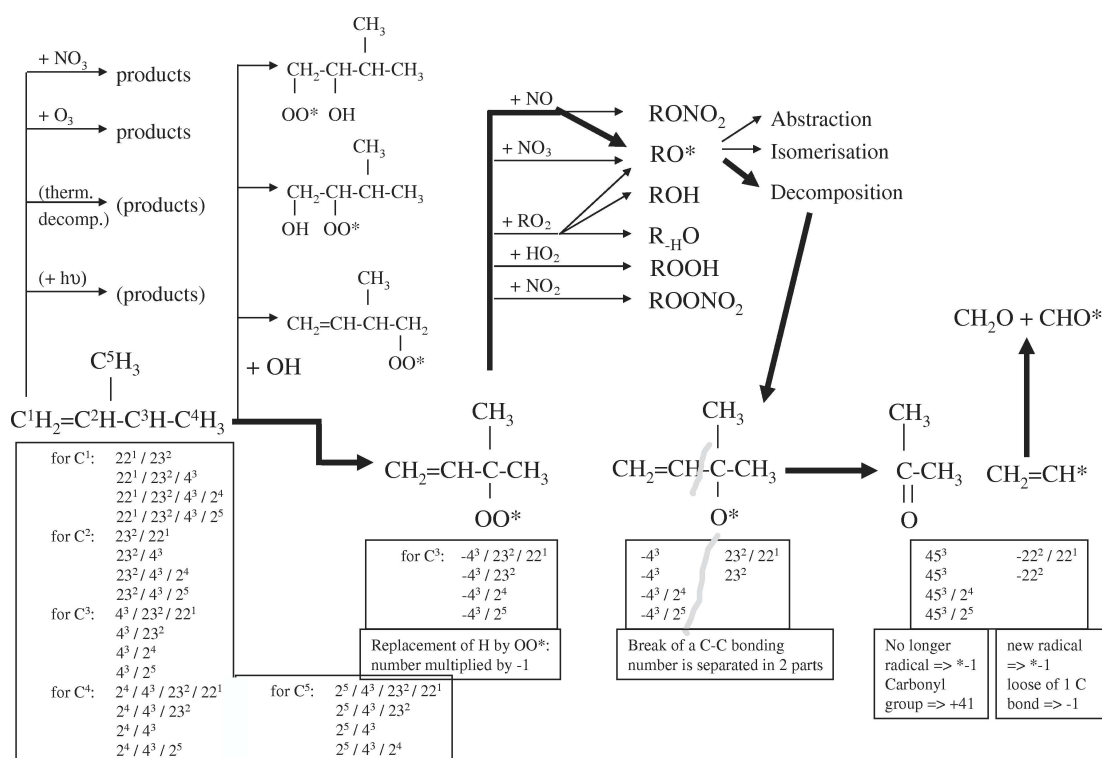
Το CHEMATA, υπολογίζει τις αντιδράσεις των VOCs με OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, τις αντιδράσεις φωτοδιάσπασης, όπως και στην περίπτωση των περόξυ νιτρικών τις αντιδράσεις θερμικής διάσπασης.

Για τον υπολογισμό των προϊόντων των παραπάνω αντιδράσεων το CHEMATA, μετασηματίζει τον κωδικό αριθμό των αντιδρώντων καθώς αυτά αντιδρούν. Ένα παράδειγμα δίνεται στο σχήμα 4.2. Περισσότερες πληροφορίες μπορεί κανείς να βρει στο *Kirchner* (2004).

## 4.3 Διαδικασία συσσώρευσης

### 4.3.1 Γενικές παρατηρήσεις

Συσσώρευση σημαίνει ότι το μόριο μηχανισμού πρέπει να ορίζεται έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό μιας ομάδας πραγματικών μορίων. Επίσης τα κινητικά δεδο-



Σχήμα 4.2: Υπολογισμοί του CHEMATA για το 3-μεθυλ-1-βουτάνιο

μένα και οι αποδόσεις παραγωγής των πραγματικών μορίων πρέπει να χαρακτηρίζουν αντίστοιχα δεδομένα των μορίων μηχανισμού (*Middleton et al.*, 1990, *Stockwell et al.*, 1997). Η γενική εξίσωση συσσώρευσης είναι της μορφής:

$$L + X \xrightarrow{k_L^X} a_L^1 P^1 + a_L^2 P^2 + \dots + a_L^j P^j + a_L^J P^J \quad (4.1)$$

όπου  $L$  είναι το συσσωρευμένο μόριο μηχανισμού και  $X$  είναι το αντιδρόν (π.χ. OH),  $k_L^X$  είναι η σταθερά αντίδρασης των  $L$  και  $X$ ,  $P$  αντιπροσωπεύει τα προϊόντα,  $j$  είναι ο μετρητής των προϊόντων,  $J$  ο αριθμός των διαφορετικών προϊόντων που παράγονται από την αντίδραση των  $L$  και  $X$ , το  $a_L$  αντιπροσωπεύει τον συντελεστή απόδοσης του προϊόντων  $P$ .

Η συνολική σταθερά αντίδρασης  $k_L^X$ , εξαρτάται από τις αναλογίες στις οποίες εκπέμπονται τα αντιδρώντα ( $i$ ) στην ατμόσφαιρα και υπολογίζεται ως εξής:

$$k_L^X = \frac{\sum_{i=1}^{I(L)} (S_i \cdot k_i^X)}{\sum_{i=1}^{I(L)} S_i} \quad (4.2)$$

το  $S_i$  περιγράφει τις πηγές των πραγματικών μορίων  $i$  και το  $I(L)$  είναι ο αριθμός των

διάφορων πραγματικών μορίων που ανήκουν στην ομάδα συσσώρευσης  $L$ . Οι πηγές των μορίων μπορεί να είναι οι εκπομπές τους ή ο σχηματισμός τους στην ατμόσφαιρα. Η εξάρτηση από την θερμοκρασία μπορεί να εξαχθεί από αυτή των επιμέρους αντιδράσεων  $k_i^X$ , λύνοντας την εξίσωση 4.2 για διαφορετικές θερμοκρασίες.

Ο στοιχειομετρικός συντελεστής  $a_L^j$  από την αντίδραση του μορίου μηχανισμού  $L$  μπορεί να υπολογιστεί από τον στοιχειομετρικό συντελεστή  $a_i^j$  των πραγματικών μορίων ως εξής:

$$a_L^j = \frac{\sum_{i=1}^{I(L)} (\text{Agg}_i \cdot S_i \cdot a_i^j)}{\sum_{i=1}^{I(L)} (\text{Agg}_i \cdot S_i)} \quad (4.3)$$

το  $\text{Agg}_i$  περιγράφει τον παράγοντα συνάθροισης των μορίων ( $i$ ). Ο παράγοντας συνάθροισης είναι ένα μέτρο της αναλογίας των μορίων ( $i$ ), τα οποία αντιδρούν μέσα σε χρονικό διάστημα  $dt$ , προς όλα τα ομαδοποιημένα μόρια στο μόριο μηχανισμού  $L$ , που αντιδρούν μέσα στο ίδιο χρονικό διάστημα. Υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Agg}_i = \frac{1 - \exp(-k_i^X \cdot \int_0^t [X] dt)}{1 - \exp(-k_L^X \cdot \int_0^t [X] dt)} \quad (4.4)$$

Από τις σχέσεις 4.2-4.4, είναι φανερό ότι οι σταθερές ταχύτητας και οι αποδόσεις των προϊόντων μιας συσσωρευμένης αντίδρασης όπως η 4.1, εξαρτάται από τις πηγές  $S_i$  των πραγματικών μορίων. Τα ποσοστά παραγωγής εξαρτώνται επίσης και από την συγκέντρωση του αντιδρώντος  $X$  και από την σταθερά αντίδρασης  $k_L^X$ , η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία και μπορεί και την πίεση.

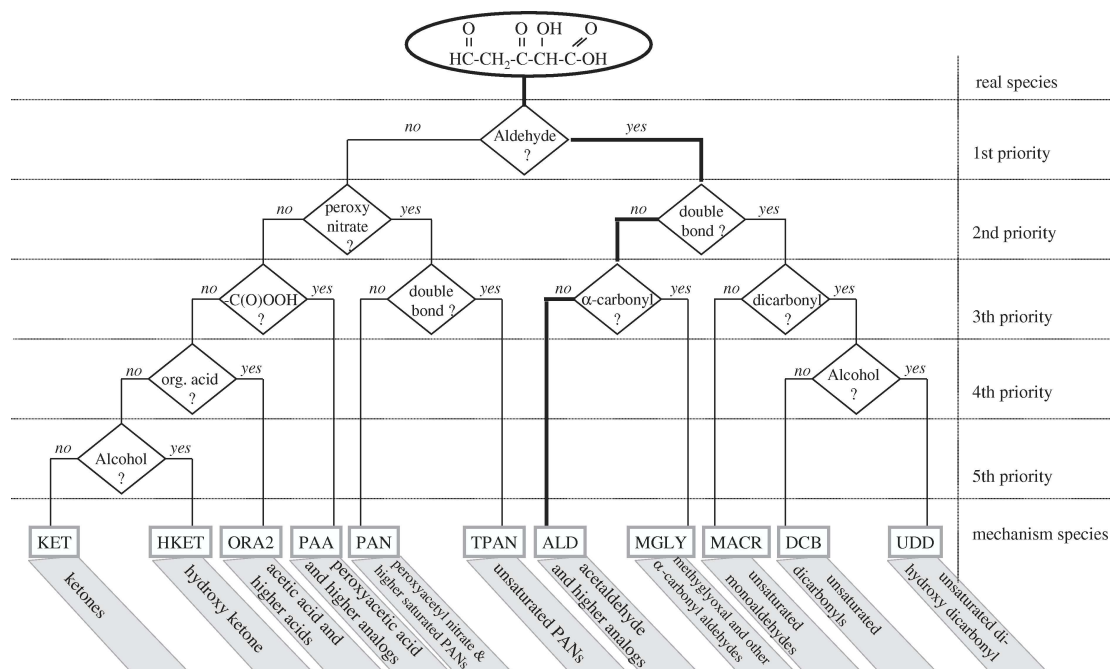
### 4.3.2 Ομαδοποίηση των χημικών ενώσεων σε μόρια μηχανισμού

Οι οδηγίες για την ομαδοποίηση των πραγματικών μορίων στο CHEMATA μπορούν να εισαχθούν από τον χρήστη. Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη ομάδων: Ομάδες ενός-στοιχείου και ομάδες πολλαπλών-στοιχείων.

Ομάδες ενός-στοιχείου, είναι οι ομάδες που περιέχουν μόνο ένα πραγματικό μόριο π.χ. HCHO. Η δομή αυτών των μορίων δίδεται στο πρόγραμμα όπως έχει περιγραφεί στην σελίδα 43.

Οι ομάδες πολλαπλών-στοιχείων, είναι ορισμένες με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες που διαθέτουν τα πραγματικά μόρια, π.χ. ALD, περιλαμβάνει όλες όλα τα μόρια που μπορεί να έχουν δομή αλδεΐδης (R-CHO). Σε αυτό το παράδειγμα η HCHO, μπορεί να εισαχθεί και στις δύο ομάδες, έτσι για να αποφευχθεί κάτι παρόμοιο, εφόσον ένα μόριο ομαδοποιηθεί σε κάποια ομάδα ενός-στοιχείου αυτόματα αποκλείεται από την πιθανή ομαδοποίησή του σε πολλαπλών-στοιχείων ομάδα.

Οι χαρακτηριστικές ομάδες, ο αριθμός των ανθράκων, το μήκος της αλυσίδας και η δραστικότητα είναι κριτήρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία οδηγιών συσσώρευσης για την ομαδοποίηση των πραγματικών μορίων σε ομάδες πολλαπλών-στοιχείων. Η κύρια δυσκολία που εμφανίζεται είναι να δημιουργηθούν ομάδες συσσώρευσης, που περιέχουν πολλαπλές χαρακτηριστικές ομάδες. Ένα παράδειγμα ομαδοποίησης φαίνεται στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3: Παράδειγμα συσσώρευσης μιας χημικής ένωσης με το CHEMATA

### 4.3.3 Ομαδοποίηση των χημικών ενώσεων σύμφωνα με την απογραφή εκπομπών

Σύμφωνα με τις εξισώσεις 4.2-4.3 για να προχωρήσει η διαδικασία της συσσώρευσης πρέπει να γνωρίζει κανείς τις πηγές όλων των πραγματικών μορίων που θέλει να συμπεριλάβει στον τελικό μηχανισμό.

Για τα πρωτογενή VOCs οι πηγές δίνονται από τον ρυθμό εκπομπών τους. Οι απογραφές εκπομπών υπάρχουν κυρίως για προσομοιώσεις σε μοντέλα τριών διαστάσεων και δεν είναι επαρκώς λεπτομερείς για να εξαχθούν πληροφορίες για όλα τα πραγματικά μόρια. Για αυτό τον λόγο το CHEMATA, δίνει την δυνατότητα εκτίμησης των εκπομπών για όλα τα πραγματικά μόρια, κάνοντας χρήση δύο απογραφές εκπομπών:

- Απογραφή εκπομπών 1: λεπτομερή περιγραφή εκπομπών, περιλαμβάνοντας δεδομένα για όλα τα πραγματικά μόρια (π.χ. απογραφή US - NAPAP, *Middleton et al.*, 1990).
- Απογραφή εκπομπών 2: πραγματική απογραφή εκπομπών, η οποία δεν περιλαμβάνει εκπομπές για καθ' ένα μόριο ξεχωριστά, αλλά για μια ομάδα μορίων.

Με αυτές τις πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν οι διορθωμένες εκπομπές των ομάδων για κάθε ένα πραγματικό μόριο. Η διόρθωση πραγματοποιείται ακολουθώντας την παρακάτω σχέση:

$$E_{i, \text{modelling area}} = E_{i, \text{inventory1}} \cdot \frac{E_{G, \text{inventory2}}}{\sum_{i \in G} E_{i, \text{inventory1}}} \quad (4.5)$$

όπου  $E$  είναι ο ρυθμός εκπομπών και  $G$  είναι η ομάδα εκπομπών που ανήκουν τα μόρια  $i$ , σύμφωνα με τους ορισμούς των ομάδων εκπομπών της απογραφής 2.

## 4.4 Παραγόμενο χημικό σχήμα από το CHEMATA

Στην παρούσα εργασία, το CHEMATA χρησιμοποιήθηκε για να παράγει το χημικό σχήμα αποικοδόμησης, τόσο για τους διαλύτες, οι οποίοι προτείνονται προς αντικατάσταση των ήδη σε χρήση, όσο και για τους ήδη σε χρήση διαλύτες. Για τους

προτεινόμενους διαλύτες (βλ. σελίδα 17) δεν υπήρχε κάποια βιβλιογραφική πληροφορία για την ατμοσφαιρική τους αποικοδόμηση. Το χημικό σχήμα, που περιγράφει την αποικοδόμησή τους παρουσιάζεται στις επόμενες σελίδες.

Αξίζει να αναφερθεί, ότι η ακολουθούμενη χημεία ενσωματώθηκε, τόσο με την χημεία του MCM, που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο μηδέν-διαστάσεων που αναπτύχθηκε για την παρούσα εργασία, όσο και με την χημεία του τρισδιάστατου μοντέλου MOGUNTIA (*Poisson et al.*, 2000), η οποία και χρησιμοποιείται πλέον στα πιο εξελιγμένα μοντέλα τριών διαστάσεων χημείας και μεταφοράς TM3, TM4 και TM5, τα οποία διαθέτει και αναπτύσσει η ερευνητική μας ομάδα.



ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VOCs ΜΕ ΡΙΖΕΣ OH

ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ	$k_{(A,B)} = A * \exp(B/T)$
C10H22 + OH →	1.583 XO2 + 0.999 HO2 + 1.000 H2O + 1.515 C4H10 + 0.031 CH3CHO + 0.969 CH3CH2COCH3 + 0.412 XO2N	: (1.88E-11, -154.3)
BENZENE + OH →	0.802 XO2 + 1.000 HO2 + 0.198 XO2N	: (2.47E-12, -207.0)
TOL + OH →	0.826 XO2 + 1.000 HO2 + 0.170 C4H10 + 0.136 CH3CHO + 0.174 XO2N	: (1.81E-12, 335.0)
BUTOXY + OH →	0.873 XO2 + 0.995 HO2 + 1.000 H2O + 1.077 HCHO + 0.004 CH3CHO + 0.678 C4H10 + 0.004 C2H5O2 + 0.905 CH3CHO + 0.093 CH3CH2COCH3 + 0.005 CH3CH2OH + 0.042 XO2N	: (6.82E-11, -322.7)
ETHACET + OH →	0.932 XO2 + 0.038 HO2 + 1.000 H2O + 0.962 CH3O2 + 0.962 CH3CHO + 0.013 C4H10 + 0.021 CH3CHO + 0.013 CH3COCHO + 0.005 CH3CH2OH + 0.084 XO2N	: (4.17E-13, 415.7)
MIBK + OH →	0.959 XO2 + 0.049 HO2 + 1.000 H2O + 0.006 CH3O2 + 0.097 CH3COO2 + 0.459 CH3COCH3 + 0.459 CH3COCH2O2 + 0.287 C4H10 + 0.006 PEDIONE + 0.390 CH3CHO2COCH3 + 0.135 CH3CHO + 0.011 CH3COCHO + 0.052 XO2N	: (7.73E-12, 41.6)
DPM + OH →	0.875 XO2 + 0.893 HO2 + 1.000 H2O + 0.060 HCHO + 0.572 CH3CHO + 0.849 C4H10 + 0.001 ETHACET + 0.002 C2H5O2 + 0.105 C4H9O2 + 0.240 CH3CHO + 0.589 CH3CH2COCH3 + 0.067 CH3CH2OH + 0.149 XO2N	: (7.64E-11, -90.9)
MVE2 + OH →	0.875 XO2 + 0.850 HO2 + 0.508 H2O + 0.733 HCHO + 0.488 C4H10 + 0.046 CH3COO2 + 0.104 CH3COCH2O2 + 0.603 CH3CHO + 0.045 C3H6	

		+ 0.003 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	+ 0.119 XO <sub>2</sub> N	: (4.51E-11, 109.9)
CHDVE + OH	→	0.743 XO <sub>2</sub> + 0.308 H <sub>2</sub> O + 0.021 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> + 0.075 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+ 0.729 HO <sub>2</sub> + 0.224 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 0.206 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.260 XO <sub>2</sub> N	+ 0.001 CO + 0.006 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + 0.009 CH <sub>3</sub> CHO : (3.57E-11, 285.0)
DVE2 + OH	→	0.888 XO <sub>2</sub> + 0.101 HCHO + 0.101 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.008 CH <sub>3</sub> CHO	+ 0.725 HO <sub>2</sub> + 0.107 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 0.043 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.102 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+ 0.375 H <sub>2</sub> O + 0.153 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 0.131 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.223 XO <sub>2</sub> N : (4.97E-11, 216.8)
DVE3 + OH	→	0.961 XO <sub>2</sub> + 0.085 HCHO + 0.085 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.007 CH <sub>3</sub> CHO	+ 0.768 HO <sub>2</sub> + 0.126 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 0.036 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.158 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+ 0.474 H <sub>2</sub> O + 0.299 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 0.111 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.290 XO <sub>2</sub> N : (7.69E-11, 138.0)
PEDIONE + OH	→	0.890 XO <sub>2</sub> + 0.001 HCHO + 0.070 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 0.110 XO <sub>2</sub> N	+ 0.279 HO <sub>2</sub> + 0.720 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.001 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub>	+ 1.000 H <sub>2</sub> O + 0.720 CH <sub>3</sub> COCHO + 0.279 CH <sub>3</sub> COCHO : (3.51E-12, -467.8)
HEDIONE + OH	→	0.842 XO <sub>2</sub> + 0.964 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.036 CH <sub>3</sub> COCHO	+ 0.036 HO <sub>2</sub> + 0.500 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 0.194 XO <sub>2</sub> N	+ 1.000 H <sub>2</sub> O + 0.964 CH <sub>3</sub> CHO : (1.75E-11, -336.3)
ODVE + OH	→	1.066 XO <sub>2</sub> + 0.500 HCHO + 0.105 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.003 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	+ 0.884 HO <sub>2</sub> + 4.212 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 0.609 CH <sub>3</sub> CHO + 0.327 XO <sub>2</sub> N	+ 0.500 H <sub>2</sub> O + 0.011 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.381 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : (4.36E-11, 115.5)
DDVE + OH	→	1.001 XO <sub>2</sub> + 0.576 HCHO + 0.121 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.003 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	+ 0.866 HO <sub>2</sub> + 2.711 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 0.701 CH <sub>3</sub> CHO + 0.300 XO <sub>2</sub> N	+ 0.424 H <sub>2</sub> O + 0.013 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.287 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : (3.09E-11, 176.5)
XYL + OH	→	0.932 XO <sub>2</sub>	+ 1.000 HO <sub>2</sub>	+ 0.220 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

		+ 0.147 CH3CHO	+ 0.099 XO2N		: (1.61E-11, -13.7)
ΑΝΤΙΑΡΑΣΕΙΣ VOCs ΜΕ ΡΙΖΕΣ NO <sub>3</sub>					
ΑΝΤΙΑΡΩΝΤΑ		ΠΡΟΪΟΝΤΑ			$k_{(A,B)} = A * \exp(B/T)$
C10H22 + NO3	→	1.580 XO2 + 1.505 C4H10 + 0.416 XO2N	+ 0.999 HO2 + 0.010 CH3CHO	+ 1.000 HNO3 + 0.990 CH3CH2COCH3	: (2.47E-16, 0.0)
TOL + NO3	→	1.000 PROD			: (7.00E-19, 0.0)
BUTOXY + NO3	→	0.995 XO2 + 0.511 HCHO + 0.018 C2H5O2 + 0.002 CH3CH2OH	+ 0.982 HO2 + 0.018 CH3CHO + 0.535 CH3CHO + 0.134 XO2N	+ 1.000 HNO3 + 0.637 C4H10 + 0.448 CH3CH2COCH3	: (1.17E-16, 0.0)
ETHACET + NO3	→	0.973 XO2 + 0.863 CH3O2 + 0.083 CH3CHO + 0.079 XO2N	+ 0.137 HO2 + 0.863 CH3CHO + 0.050 CH3COCHO	+ 1.000 HNO3 + 0.044 C4H10 + 0.005 CH3CH2OH	: (1.41E-17, 0.0)
MIBK + NO3	→	0.928 XO2 + 0.853 CH3COO2 + 0.049 CH3COCHO	+ 0.147 HO2 + 0.549 C4H10 + 0.120 XO2N	+ 1.000 HNO3 + 0.951 CH3CHO	: (1.43E-17, 0.0)
DPM + NO3	→	1.135 XO2 + 0.122 HCHO + 0.486 CH3CHO + 0.274 XO2N	+ 1.000 HO2 + 0.626 CH3CHO + 0.382 CH3CH2COCH3	+ 1.000 HNO3 + 0.963 C4H10 + 0.139 CH3CH2OH	: (3.92E-17, 0.0)
MVE2 + NO3	→	1.904 XO2 + 0.008 HNO3 + 0.001 CH3COO2 + 0.456 CH3CHO	+ 0.001 NO2 + 0.004 HCHO + 0.001 CH3COCH2O2 + 0.001 C3H6	+ 0.997 HO2 + 0.767 C4H10 + 0.991 C2H5ONO2 + 0.080 XO2N	: (2.80E-13, -990.6)
CHDVE + NO3	→	1.209 XO2 + 0.006 HNO3 + 0.001 CH3COCH2O2	+ 0.001 NO2 + 0.760 C4H10 + 0.346 MACR	+ 0.994 HO2 + 0.004 C4H9O2 + 0.648 C2H5ONO2	

		+ 0.003 C3H6	+ 0.191 XO2N	: (5.65E-13, -993.5)
DVE2 + NO3	→	1.844 XO2 + 0.004 HNO3 + 0.551 C4H10 + 0.347 MACR + 0.147 XO2N	+ 0.001 NO2 + 0.001 HCHO + 0.001 CH3COO2 + 0.649 C2H5ONO2	+ 0.996 HO2 + 0.001 C2H6 + 0.001 CH3COCH2O2 + 0.001 C3H6 : (5.67E-13, -995.3)
DVE3 + NO3	→	1.815 XO2 + 0.006 HNO3 + 0.822 C4H10 + 0.346 MACR + 0.176 XO2N	+ 0.001 NO2 + 0.001 HCHO + 0.001 CH3COO2 + 0.647 C2H5ONO2	+ 0.996 HO2 + 0.002 C2H6 + 0.001 CH3COCH2O2 + 0.002 C3H6 : (5.64E-13, -992.9)
PEDIONE + NO3	→	0.877 XO2 + 0.897 CH3COO2 + 0.103 CH3COCHO	+ 0.103 HO2 + 0.897 CH3COCHO + 0.123 XO2N	+ 1.000 HNO3 + 0.026 C4H10 : (1.36E-17, 0.0)
HEDIONE + NO3	→	0.862 XO2 + 0.946 CH3COO2 + 0.054 CH3COCHO	+ 0.054 HO2 + 0.500 C4H10 + 0.192 XO2N	+ 1.000 HNO3 + 0.946 CH3CHO : (2.58E-17, 0.0)
ODVE + NO3	→	1.783 XO2 + 0.052 HNO3 + 0.002 CH3COO2 + 0.435 CH3CHO	+ 0.001 NO2 + 0.002 HCHO + 0.001 CH3COCH2O2 + 0.049 C3H6	+ 0.996 HO2 + 4.269 C4H10 + 0.947 C2H5ONO2 + 0.208 XO2N : (2.47E-13, -939.4)
DDVE + NO3	→	1.793 XO2 + 0.034 HNO3 + 0.002 CH3COO2 + 0.444 CH3CHO	+ 0.001 NO2 + 0.002 HCHO + 0.001 CH3COCH2O2 + 0.030 C3H6	+ 0.996 HO2 + 2.770 C4H10 + 0.966 C2H5ONO2 + 0.198 XO2N : (2.60E-13, -960.9)
C4H8 + NO3	→	0.985 XO2 + 0.801 HCHO + 0.199 C2H5ONO2	+ 0.801 NO2 + 0.801 CH3COCH3 + 0.015 XO2N	+ 0.199 HO2 + 0.100 C4H10 : (7.44E-13, -150.0)
XYL + NO3	→	1.000 PROD		: (1.40E-18, 0.0)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ VOCs ΜΕ O <sub>3</sub>					
ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ		ΠΡΟΪΟΝΤΑ			$k_{(A,B)} = A * \exp(B/T)$
MVE2 + O3	→	0.239 HO2 + 0.005 H2O2 + 0.748 HCHO + 0.103 CH3COOH	+ 0.382 CO + 0.124 H2O + 0.435 C4H10 + 0.120 C4H10	+ 0.372 OH + 0.052 H2 + 0.477 CH3CHO	: (3.00E-15, -1700.0)
CHDVE + O3	→	0.239 HO2 + 0.005 H2O2 + 0.747 HCHO	+ 0.382 CO + 0.124 H2O + 0.417 C4H10	+ 0.372 OH + 0.052 H2 + 0.223 C3H6	: (6.00E-15, -1700.0)
DVE2 + O3	→	0.239 HO2 + 0.005 H2O2 + 0.747 HCHO + 0.133 C3H6	+ 0.382 CO + 0.124 H2O + 0.126 C4H10	+ 0.372 OH + 0.052 H2 + 0.090 MVE2	: (6.00E-15, -1700.0)
DVE3 + O3	→	0.239 HO2 + 0.005 H2O2 + 0.747 HCHO	+ 0.382 CO + 0.124 H2O + 0.305 C4H10	+ 0.372 OH + 0.052 H2 + 0.223 C3H6	: (6.00E-15, -1700.0)
ODVE + O3	→	0.239 HO2 + 0.005 H2O2 + 0.748 HCHO + 0.103 CH3COOH	+ 0.382 CO + 0.124 H2O + 2.885 C4H10 + 0.120 C4H10	+ 0.372 OH + 0.052 H2 + 0.477 CH3CHO	: (3.00E-15, -1700.0)
DDVE + O3	→	0.239 HO2 + 0.005 H2O2 + 0.748 HCHO + 0.103 CH3COOH	+ 0.382 CO + 0.124 H2O + 1.835 C4H10 + 0.120 C4H10	+ 0.372 OH + 0.052 H2 + 0.477 CH3CHO	: (3.00E-15, -1700.0)
C4H8 + O3	→	0.078 HO2 + 0.022 H2O2 + 0.811 HCHO + 0.016 C4H10	+ 0.129 CO + 0.093 H2O + 0.447 CH3COCH3 + 0.063 CH3CH2OH	+ 0.778 OH + 0.039 H2 + 0.490 CH3COCH2O2	: (3.00E-15, -1700.0)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΦΩΤΟΔΙΔΑΣΠΑΣΗΣ				
ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ		ΠΡΟΪΟΝΤΑ		ΤΑΧ. ΦΩΤΟΔΙΔΑΣΠΑΣΗΣ
MIBK	→	0.500 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 0.500 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	+ 0.500 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.500 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub>	+ 0.625 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> : RJACETO
PEDIONE	→	0.500 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 0.250 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+ 0.500 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.500 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub>	+ 0.500 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : RJACETO
HEDIONE	→	0.500 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 0.500 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	+ 0.500 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> + 0.500 CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub>	+ 0.625 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> : RJACETO
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΕΛΕΣΤΩΝ XO <sub>2</sub> ΚΑΙ XO <sub>2</sub> N				
ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ		ΠΡΟΪΟΝΤΑ		$k_{(A,B)} = A * \exp(B/T)$
XO <sub>2</sub> + NO	→	1.000 NO <sub>2</sub>		: (4.00E-12, 0.0)
XO <sub>2</sub> N + NO	→	1.056 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+ 0.001 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub>	+ 0.972 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONO <sub>2</sub> : (4.00E-12, 0.0)
XO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	1.000 PROD		: (1.66E-13, 1300.0)
XO <sub>2</sub> N + HO <sub>2</sub>	→	1.456 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+ 0.002 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH	+ 0.953 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH : (1.66E-13, 1300.0)
2 XO <sub>2</sub>	→	1.000 PROD		: (4.09E-14, 1004.3)
XO <sub>2</sub> N + XO <sub>2</sub>	→	1.000 PROD		: (4.89E-14, 1001.2)
2 XO <sub>2</sub> N	→	1.000 PROD		: (4.89E-14, 1001.2)

Τα μόρια  $XO_2$  και  $XO_2N$ , δεν είναι πραγματικά μόρια, αλλά τελεστές και εισάγονται από το CHEMATA στον παραγόμενο μηχανισμό στην προσπάθεια να αντιπροσωπευθεί καλύτερα η απώλεια  $NO_x$  από τον σχηματισμό νιτρικών ενώσεων. Η κύρια διαφορά μεταξύ των  $XO_2$  και  $XO_2N$  είναι η αντίδραση με  $NO$ :



Το  $RONO_2$  στο χημικό σχήμα που παρουσιάστηκε είναι το άθροισμα των  $C_4H_9ONO_2$  και  $C_2H_5ONO_2$  και μπορεί να αντιπροσωπεύει οποιοσδήποτε άλλες ενώσεις, οι οποίες έχουν δηλωθεί στο CHEMATA να αντιπροσωπεύουν οργανικές νιτρικές ενώσεις. Το  $XO_2$  δεν παράγει κάποιο οργανικό προϊόν σε αντίθεση με το  $XO_2N$ . Ως εκ τούτου τα οργανικά προϊόντα που προέρχονται από περόξυ ρίζες, παράγονται στον μηχανισμό την ίδια στιγμή με τα  $XO_2$ . Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις:



μπορούν να παραμετροποιηθούν ως εξής:







## Μοντέλο προσομοίωσης ατμοσφαιρικής χημείας

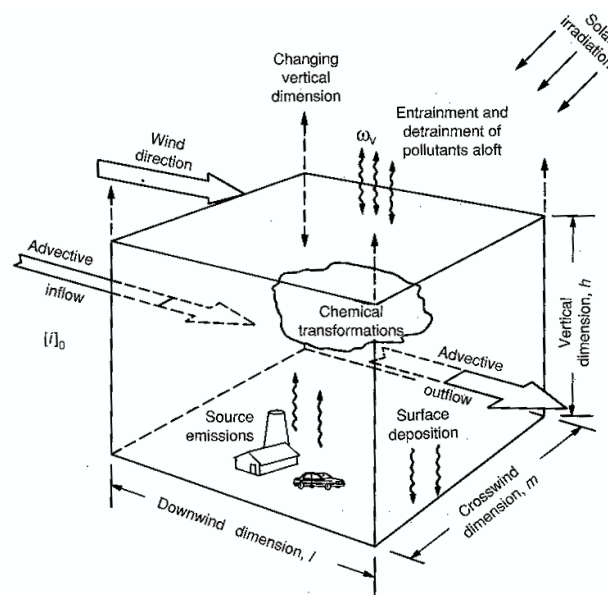
Τα μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας έχουν δημιουργηθεί στην προσπάθεια του ανθρώπου να κατανοήσει τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που συμβαίνουν σ' αυτήν, και έχουν απώτερο σκοπό να βοηθήσουν σε μελλοντικές προβλέψεις της φυσικοχημικής κατάστασης της ατμόσφαιρας και του κλίματος. Τα μοντέλα ανάλογα με την επιθυμητή μελέτη τροποποιούνται κατάλληλα ώστε να λαμβάνουν υπ' όψη τους τις ατμοσφαιρικές διεργασίες που είναι ισχυρά συσχετισμένες με το υπό μελέτη αντικείμενο.

Ανάλογα με την επιφάνεια της Γης, που καλύπτουν τα μοντέλα διακρίνονται:

1. Σε *μοντέλα μέσης κλίμακας* (mesoscale), τα οποία καλύπτουν εκτάσεις από λίγα χιλιόμετρα, για παράδειγμα η επιφάνεια μια πόλης και χαρακτηρίζονται *τοπικά μοντέλα*, μέχρι και χιλιάδες χιλιόμετρα, για παράδειγμα μια ήπειρο. Στα τοπικά μοντέλα μελετώνται συνήθως αλλαγές που συμβαίνουν σε μικρά χρονικά διαστήματα, ενώ αντίθετα στα μοντέλα προσομοίωσης μεγάλης γεωγραφικής εμβέλειας μελετώνται κυρίως φαινόμενα μεταφοράς, με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μικρά χρονικά διαστήματα (γρήγορες αντιδράσεις) να αγνοούνται.
2. Σε *παγκόσμια μοντέλα* (global), τα οποία λαμβάνουν υπ' όψη τους όλη την επιφάνεια της γης καθώς και όλο το ύψος της ατμόσφαιρας. Τα παγκόσμια μοντέλα λαμβάνουν υπ' όψη τους τόσο φαινόμενα μεταφοράς όσο και χημείας.

Ανάλογα με την ανάλυσή τους τα μαθηματικά μοντέλα μπορούν να διαχωριστούν:

1. Σε μοντέλα μηδέν διαστάσεων, τα οποία θεωρούν το υπό μελέτη σύστημα ένα κουτί μέσα στο οποίο οι αέριες μάζες είναι καλά αναμεμειγμένες (σχήμα 5.1). Λαμβάνονται υπ' όψη διαδικασίες εκπομπών ενώσεων, εναπόθεσης, καθώς και μεταφορά αέριων μαζών είτε από πλάγια (advection), είτε από πάνω (entrainment, detrainment). Τα μοντέλα 0-διαστάσεων χρησιμοποιούνται συχνά για την μελέτη συστημάτων όπου η χημεία περιγράφεται αναλυτικά, καθώς επίσης και στην μείωση αναλυτικών περιγραφών της χημείας.



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου 0-διαστάσεων

Υπάρχουν δύο κατηγορίες μοντέλων κουτιού:

- (α) Τα *Eulerian*, θεωρούν ότι το κουτί βρίσκεται ακινητοποιημένο σε μία γεωγραφική τοποθεσία, οπότε και η σύγκριση αποτελεσμάτων με υπάρχουσες μετρήσεις στην θέση αυτή είναι δυνατή.
- (β) Τα *Langrangian*, θεωρούν ότι το κουτί ακολουθεί την πορεία των αέριων μαζών, οπότε και εξαλείφει την πλευρική είσοδο και έξοδο του αέρα (advection). Οι πηγές εκπομπών και οι επιφάνειες εναπόθεσης των αέριων

ενώσεων μεταβάλλονται καθώς το κουτί κινείται, σε αντίθεση με τα Eulerian μοντέλα όπου παραμένουν σταθερές.

2. Εκτός από τα μοντέλα κουτιού, υπάρχουν και μοντέλα τα οποία μελετούν μεταβολές συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου και χωρικών συντεταγμένων. Εκτενή αναφορά για αυτά τα μοντέλα μπορεί να βρει κανείς στα *Graedel and Crutzen* (1993), *Seinfeld and Pandis* (1997).

## 5.1 Δομικά στοιχεία μοντέλου 0-διαστάσεων

Για την κατασκευή ενός μαθηματικού μοντέλου 0-διαστάσεων ατμοσφαιρικής χημείας, απαραίτητα δομικά στοιχεία είναι:

1. Η επιλογή του *χημικού σχήματος* (ανόργανη και οργανική χημεία), το οποίο εξαρτάται άμεσα από το προς μελέτη αντικείμενο.
2. Η επιλογή του *σεναρίου εκπομπών*, δηλαδή τι ροή συγκέντρωσης θα υπάρχει στο κουτί από την επιφάνειά του, τόσο από την πλευρά των ανόργανων ενώσεων (π.χ. NO), όσο και των οργανικών πτητικών ενώσεων (π.χ. n-βουτάνιο).
3. καθώς και η επιλογή της μεθόδου *επίλυσης της χημείας*.

Εφόσον τα παραπάνω στοιχεία έχουν επιλεγθεί, γίνεται επιλογή της γλώσσας προγραμματισμού που θα χρησιμοποιηθεί και αρχίζει η ανάπτυξη του μοντέλου.

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση του προγράμματος ΚΙΝΗΤΙΚ ΠΡΕΠΡΟΚΕΣΣΟΡ (*Damian et al.*, 2002), το οποίο όπως δηλώνει και το όνομά του είναι ένας προεπεξεργαστής κινητικών δεδομένων. Το KPP, είναι ένα πρόγραμμα, το οποίο έρχεται να συνενώσει όλα τα δομικά στοιχεία και να δημιουργήσει σε πηγαίο κώδικα ένα μοντέλο 0-διαστάσεων. Περισσότερες πληροφορίες για την χρήση του ΚΙΝΗΤΙΚ ΠΡΕΠΡΟΚΕΣΣΟΡ, αναφέρονται στο παράρτημα Α'.

### 5.1.1 Χημικό σχήμα

Με τον όρο *χημικό σχήμα* σε ένα μοντέλο 0-διαστάσεων, εννοείται το σύνολο των χημικών αντιδράσεων, για τις ενώσεις που θα συμπεριληφθούν στο μοντέλο και που

λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα σε αέρια, στερεή ή υδατινή φάση. Το χημικό σχήμα λοιπόν εμπεριέχει την ανόργανη χημεία, δηλαδή την χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των ανόργανων ενώσεων, καθώς και την χημεία των οργανικών πτητικών ενώσεων.

Στην παρούσα εργασία, τόσο για την περιγραφή της ανόργανης, όσο και της οργανικής χημείας έγινε χρήση το αναλυτικό (λεπτομερές) χημικό σχήμα από τον MASTER CHEMICAL MECHANISM. Για την οργανική χημεία, οι ενώσεις που θεωρήθηκαν ότι αποτελούν τον «κορμό» της ατμοσφαιρικής χημείας είναι οι εξής:

1. Το *μεθάνιο*,
2. το *αιθάνιο*,
3. το *αιθένιο*,
4. το *προπάνιο*,
5. το *προπένιο*,
6. το *βουτάνιο*,
7. καθώς και το *ισοπρένιο*.

Από εδώ και στο εξής όταν γίνεται αναφορά στον όρο «κορμό» ή βασική οργανική χημεία των VOCs, αυτή θα αναφέρεται στην αποικοδόμηση των παραπάνω ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Αξίζει βέβαια να σημειωθεί, ότι στην τροπόσφαιρα δεν υπάρχουν μόνο αυτές οι ενώσεις. Αυτό που τις κάνει πιο σημαντικές στην χημεία είναι ότι αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της εκπεμπόμενης μάζας με μορφή οργανικών πτητικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Έτσι, η παραπάνω προσέγγιση, να αγνοηθούν δηλαδή οι υπόλοιπες ενώσεις που συμμετέχουν σε μικρό ποσοστό στην χημεία της ατμόσφαιρας, είναι αποδεκτή, ιδιαίτερα εάν μελετάμε κάποια διεργασία που δεν σχετίζεται ισχυρά με την αγνοηθήσα ένωση.

Έχοντας ως βάση λοιπόν τον «κορμό» της χημείας, μπορεί έπειτα στο μοντέλο να προστεθεί επιπλέον χημεία αυτής της ένωσης που θέλουμε να μελετήσουμε. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με τη βασική χημεία και με εκείνα

της βασικής χημείας επαυξημένης με την νεοεισαχθείσα ένωση, μπορεί να προσδιοριστεί ποιοτικά και ποσοτικά η επίδραση της ένωσης αυτής στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας.

Με αυτό τον τρόπο μπορέσαμε,

1. να συγκρίνουμε την ορθότητα του χημικού σχήματος αποικοδόμησης των ήδη σε χρήση διαλυτών, που παράχθηκε με το CHEMATA, με το αντίστοιχο χημικό σχήμα από τον MCM, και
2. να μελετήσουμε την επίδραση στην τροποσφαιρική χημεία των διαλυτών που βρίσκονται σε χρήση και εκείνων που προτείνονται προς αντικατάστασή τους.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω συγκρίσεων παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 6.

### 5.1.2 Σενάρια εκπομπών

Μετά από διερεύνηση διαφορετικών πιθανών σεναρίων, η εργασία αυτή βασίστηκε στο σενάριο «*plume*», που αναφέρεται στην εργασία των *Kuhn et al.* (1998). Οι λόγοι για τους οποίους έγινε χρήση αυτού του σεναρίου, είναι διότι είναι από τα πλέον αξιόπιστα για ρυπασμένες περιοχές, πολλές δημοσιεύσεις έχουν βασιστεί σε αυτό ή έχουν δημιουργηθεί καινούρια σενάρια εκπομπών έχοντάς το ως βάση. Επίσης, έχει βασιστεί σε απογραφή εκπομπών που αφορά στην Ευρώπη και αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία για την εργασία αυτή, η οποία θέλει να εστιάσει την προσοχή της στην ήπειρό μας.

Οι αρχικές συνθήκες (μετεωρολογικές και χημικές) που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον πίνακα 5.1.

Μεταβλητή	Μονάδα μέτρησης	Τιμή
Ύψος	(km)	0
Θερμοκρασία	(K)	288.15
Πίεση	(mbar)	1013.25
Πυκνότητα αέρα	(cm <sup>-3</sup> )	2.55E19
H <sub>2</sub> O (αέριο)	(ppb)	1
O <sub>3</sub>	(ppb)	50

NO	(ppb)	0.2
NO <sub>2</sub>	(ppb)	0.5
HNO <sub>3</sub>	(ppb)	0.1
CO	(ppb)	200
CH <sub>4</sub>	(ppb)	1700
H <sub>2</sub>	(ppb)	500
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(ppb)	2
HCHO	(ppb)	1

Πίνακας 5.1: Αρχικές συνθήκες του μοντέλου 0-διαστάσεων

Όλες οι υπόλοιπες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου του ισοπρενίου και των μη μεθανικών υδρογονανθράκων αρχίζουν από μηδενική τιμή, ενώ τόσο η πίεση όσο και η θερμοκρασία καθ' όλο το χρόνο ολοκλήρωσης της μεταβολής της συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων παραμένουν σταθερές. Οι εκπομπές των NMHC (μη μεθανικών υδρογονανθράκων), παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2 και είναι βασισμένες στην απογραφή εκπομπών των *Derwent and Jenkin* (1991). Υπολογιστικά η εισαγωγή των εκπομπών στο μοντέλο βασίζεται στην σχέση:

$$\frac{dC}{dt} = P - D \cdot C + \text{Emission}$$

όπου  $P$ : ο όρος παραγωγής,  $D$ : ο όρος καταστροφής,  $C$ : η συγκέντρωση της ένωσης και  $\text{Emission}$ : ο ρυθμός εκπομπής της ένωσης.

Ένωση	Μοριακός τύπος	Εκπομπές ( $cm^{-3}s^{-1}$ )
Μονοξείδιο του Αζώτου	NO	1.1E6
Διοξείδιο του Αζώτου	NO <sub>2</sub>	0
Μονοξείδιο του Άνθρακα	CO	2.4E6
Μεθάνιο	CH <sub>4</sub>	0
VOC = 3.0E6		
Αιθάνιο	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	VOC*0.0340956
Αιθένιο	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	VOC*0.0646318
Προπάνιο	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	VOC*0.00554352
Προπένιο	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	VOC*0.0155491
Βουτάνιο	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	VOC*0.12345

Ισοπρένιο	$C_5H_8$	0
-----------	----------	---

Πίνακας 5.2: Εκπομπές οργανικών πτητικών ενώσεων

Θέλοντας να διευρύνουμε την μελέτη μας σε περισσότερες ατμοσφαιρικές καταστάσεις, και έχοντας ως βάση το σενάριο *plume*, δημιουργήσαμε άλλα τρία σενάρια εκπομπών τα οποία διαμορφώθηκαν ως εξής:

**Διπλάσιες εκπομπές:** Στο σενάριο αυτό πολλαπλασιάστηκαν επί το δύο οι εκπομπές του NO (x2).

**Μισές εκπομπές:** Οι εκπομπές του NO διαιρέθηκαν δια του δύο (x0.5).

**Υψηλή ρύπανση:** Οι εκπομπές των οργανικών πτητικών ενώσεων πολλαπλασιάστηκαν επί το είκοσι (x20), ενώ οι εκπομπές του NO με το εικοσιπέντε (x25).

Αξίζει να αναφερθεί ότι σενάρια που αφορούν σε καθαρή ατμόσφαιρα, δεν χρησιμοποιήθηκαν μιας και οι οργανικές πτητικές ενώσεις που μελετήθηκαν εμφανίζονται μόνο σε ρυπασμένες περιοχές, όπου χρησιμοποιούνται ως διαλύτες.

### 5.1.3 Επίλυση χημείας

Με το όρο επίλυση της χημείας, εννοείται η επίλυση του *δύσκαμπτου συστήματος διαφορικών εξισώσεων* (Hairer and Wanner, 1996), που δημιουργείται εφαρμόζοντας τις αρχές της κινητικής για κάθε μια χημική αντίδραση που εμπεριέχεται στο προς επίλυση χημικό σχήμα. Με την επίλυση του συστήματος είναι σε θέση κανείς να γνωρίζει, την χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης όλων των χημικών ενώσεων που λαμβάνονται υπ' όψη στο μοντέλο, τόσο των πρωτογενών όσο και των δευτερογενώς σχηματιζόμενων.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την γρήγορη υπολογιστικά επίλυση του δύσκαμπτου συστήματος διαφορικών εξισώσεων.

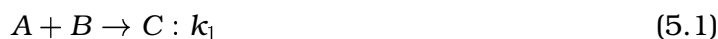
1. Είτε θα γίνει χρήση μιας *αριθμητικής προσεγγιστικής μεθόδου* επίλυσης συστήματος διαφορικών εξισώσεων, με πιο διαδεδομένη αυτή της στάσιμης κατάστασης.

2. είτε θα λύσουμε το σύστημα επακριβώς.

Η επακριβής επίλυση, απαιτεί δυσκολότερο προγραμματισμό (αναστροφή πινάκων Jacobian) και αυξάνει και το υπολογιστικό κόστος. Για συστήματα μάλιστα με πολυάριθμες αντιδράσεις η δυσκολία αυξάνεται σημαντικά. Τα τελευταία χρόνια και όσο αναπτύσσονται τα υπολογιστικά συστήματα, υπάρχει σημαντική εξέλιξη των προσεγγιστικών αριθμητικών μεθόδων.

Στην παρούσα εργασία προχωρήσαμε στην επιλογή της παραδοχής της στάσιμης κατάστασης (*Hesstvedt et al.*, 1978, QSSA), κυρίως διότι είναι πολύ διαδεδομένη στα μοντέλα χημείας και μεταφοράς και πολλές φορές αποτελεί αναφορά σύγκρισης σε νέες αριθμητικές μεθόδους. Επίσης συμβάλει δραστικά στην μείωση των υπολογισμών.

Το παρακάτω κινητικό παράδειγμα δείχνει πως φτάνουμε στην παραδοχή της στάσιμης κατάστασης:



Από τις 5.1-5.3, εφαρμόζοντας την κινητική έχουμε:

$$A : \frac{dA}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[A][C] + k_3[B][C] \quad (5.4)$$

$$B : \frac{dB}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[A][C] - k_3[B][C] \quad (5.5)$$

$$C : \frac{dC}{dt} = k_1[A][B] - k_2[A][C] - k_3[B][C] \quad (5.6)$$

Μετασχηματίζοντας την εξίσωση 5.4,

$$\frac{dA}{dt} = k_3[B][C] - (k_1[B] + k_2[C]) \cdot [A] \Rightarrow \quad (5.7)$$

$$\frac{dA}{dt} = P - D[A] \quad (5.8)$$

όπου  $P$ : ο όρος παραγωγής και  $D$ : ο όρος καταστροφής. Εφόσον θεωρήσουμε ότι οι όροι παραγωγής και καταστροφής, μέσα στο χρονικό βήμα ολοκλήρωσης της χημείας



του μοντέλου ( $t$ ), είναι σταθεροί, τότε η εξίσωση 5.8, γίνεται γραμμική διαφορική πρώτης τάξης και η αναλυτική της λύση δίδεται από την γενική σχέση:

$$C^{n+1} = \frac{P^n}{D^n} + \left( C^n + \frac{P^n}{D^n} \right) \exp(-D^n \cdot t) \quad (5.9)$$

Ανάλογα τώρα του χρόνου ζωής ( $\tau = \frac{1}{D}$ ) της ένωσης για την οποία εφαρμόζεται η παραπάνω σχέση, δημιουργούνται τρεις κατηγορίες:

1.  $\tau < t/10$ , μικρός χρόνος ζωής, η ένωση θεωρείται ότι έχει φτάσει σε ισορροπία και η σχέση 5.9 γίνεται:

$$C^{n+1} = \frac{P^n}{D^n}$$

2.  $\tau > 100t$ , μεγάλος χρόνος ζωής, χρησιμοποιείται ως λύση η explicit forward Eulerian:

$$C^{n+1} = C^n + (P^n - D^n \cdot C^n) \cdot t$$

3. Για χρόνους ζωής  $t/10 < \tau < 100t$ , χρησιμοποιείται η αναλυτική λύση 5.9.

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε είχε σταθερό βήμα ολοκλήρωσης της χημείας ίσο με ένα λεπτό, και ξεκινούσε από της δώδεκα η ώρα το μεσημέρι. Όλες οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν είχαν χρονική διάρκεια μέχρι την 132η ώρα, η οποία αντιστοιχεί στην δώδεκα η ώρα το μεσημέρι της έκτης ημέρας. Το σύνολο των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν συνοψίζονται στον πίνακα 5.3.

	Σενάρια			
	<i>plume</i> x0.5	<i>plume</i>	<i>plume</i> x2	Υψηλής ρύπανσης
Βασική χημεία	✓	✓	✓	✓
Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες				
Benzene	✓	✓	✓	✓
2-Boutoxy Ethanol	✓	✓	✓	✓
n-Decane	✓	✓	✓	✓
Ethyl Acetate	✓	✓	✓	✓
MIBK	✓	✓	✓	✓
Toluene	✓	✓	✓	✓
Xylene	✓	✓	✓	✓
Προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης				
CHDVE	✓	✓	✓	✓

DDVE	✓	✓	✓	✓
DPM	✓	✓	✓	✓
DVE2	✓	✓	✓	✓
DVE3	✓	✓	✓	✓
MVE2	✓	✓	✓	✓
ODVE	✓	✓	✓	✓
Hexadione	✓	✓	✓	✓
Pentadione	✓	✓	✓	✓

Πίνακας 5.3: Σύνολο προσομοιώσεων για τους διαλύτες, περιλαμβανομένου τη βασική χημεία και αυτή του αντίστοιχου διαλύτη

Για κάθε μια από τις προσομοιώσεις, που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3, έγινε υπολογισμός του παραγομένου όζοντος ( $O_3$ ) σε ppb, ανά ppb οργανικής πιητικής ένωσης ( $HC_i$ ), που έχει καταναλωθεί στο κουτί έως την ώρα 132 ( $h$ ). Παίρνοντας υπ' όψη ότι έχουμε συνεχείς εκπομπές στο μοντέλο η μαθηματική έκφραση δίδεται από την σχέση 5.10.

$$\left( \frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i} \right)_{h=132} = \frac{(O_{3i} - O_{3_{base\ run}})_{h=132}}{\sum_{h=12}^{132} (HC_{i_{emissions}} - HC_{i_{concentration}})} \quad (5.10)$$

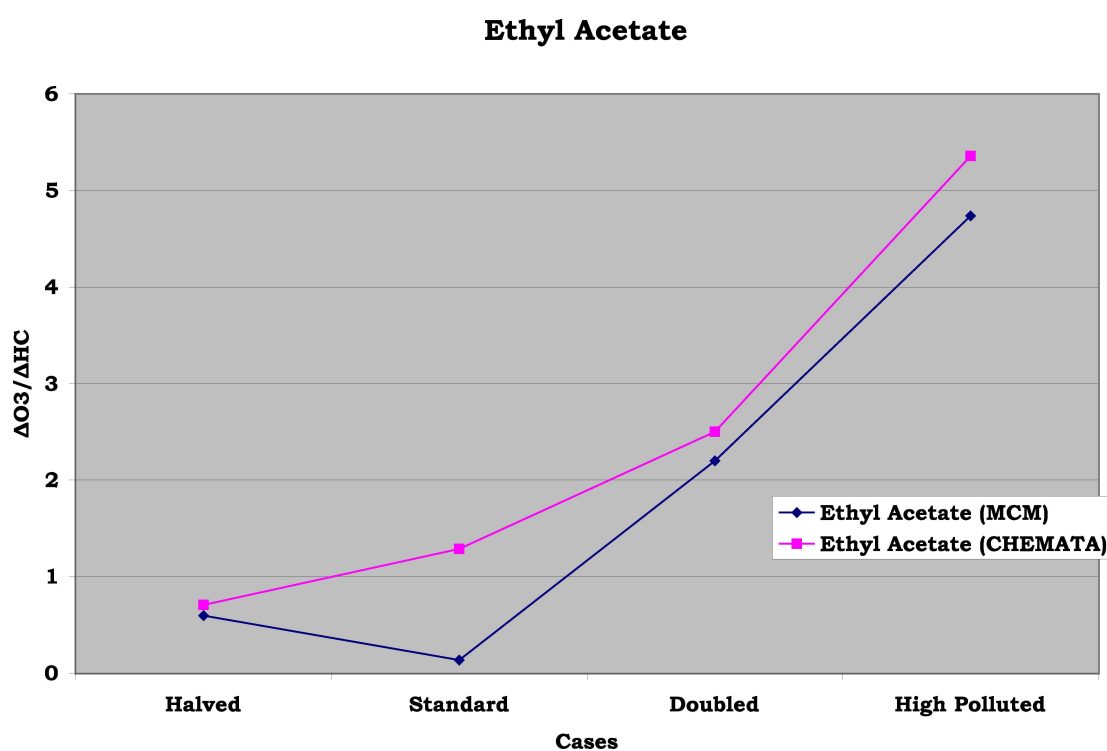
Αντίστοιχα με την σχέση 5.10, αναπτύχθηκαν σχέσεις για το PAN:

$$\left( \frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i} \right)_{h=132} = \frac{(PAN_i - PAN_{base\ run})_{h=132}}{\sum_{h=12}^{132} (HC_{i_{emissions}} - HC_{i_{concentration}})} \quad (5.11)$$

και το νιτρικό οξύ ( $HNO_3$ ):

$$\left( \frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i} \right)_{h=132} = \frac{(HNO_{3i} - HNO_{3_{base\ run}})_{h=132}}{\sum_{h=12}^{132} (HC_{i_{emissions}} - HC_{i_{concentration}})} \quad (5.12)$$

Αρχικά, έγιναν συγκρίσεις των αποτελεσμάτων μεταξύ του χημικού σχήματος προερχόμενου από τον MCM και αυτού από το CHEMATA για τους ήδη σε χρήση διαλύτες, και αφότου διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση μεταξύ τους (π.χ. σχήμα 5.2), πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις όλων των διαλυτών μεταξύ τους, βασιζόμενες στην χημεία του CHEMATA και έγιναν προτάσεις αντικατάστασης. Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός MCM, παρέχει χημεία μόνο για τους ήδη σε χρήση διαλύτες.



Σχήμα 5.2: Σύγκριση  $\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$  μεταξύ χημικού μηχανισμού από τον MCM και από το CHEMATA, για τον διαλύτη Ethyl Acetate



# Κεφάλαιο 6

## Αποτελέσματα - Συζήτηση

Με βάση τις μαθηματικές σχέσεις 5.10, 5.11 και 5.12, που αναπτύχθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο και για το σύνολο των προσομοιώσεων, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 6.1, 6.2 και 6.3. Τα διαγράμματα 6.1, 6.2 και 6.3, παρουσιάζουν τους λόγους  $\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ ,  $\frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i}$  και  $\frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i}$  για το σύνολο των διαλυτών και το σύνολο των διαφορετικών σεναρίων εκπομπών.

Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς από τον πίνακα 6.1, οι έξι διαλύτες με τον χαμηλότερο λόγο  $\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ , στο σενάριο εκπομπών:

- *plume* x0.5, είναι οι CHDVE, Pentadione, DVE-2, DVE-3, Hexadione και Benzene,
- *plume*, οι Benzene, Toluene, DVE-2, CHDVE, Xylene και DVE-3,
- *plume* x2, οι Benzene, Toluene, Xylene, DVE-2, CHDVE και DVE-3,
- Υψηλής Ρύπανσης, οι Benzene, Toluene, Xylene, Decane, CHDVE και DVE-2.

Έτσι από το σύνολο των μελετημένων διαλυτών, εκείνοι που είναι σε θέση να επιφέρουν μείωση στα επίπεδα του όζοντος είναι:

1. Από τους ήδη σε χρήση:

(α) Το Βενζόλιο,

(β) το Τολουόλιο και

(γ') τα Ξυλένια

2. Από τους προτεινόμενους:

(α') Το DVE-2 (Diethylene glycol divinyl ether),

(β') το CHDVE (Cyclohexanedimethanol divinyl ether), και

(γ') το DVE-3 (Triethylene glycol divinyl ether)

Από το σύνολο των προτεινόμενων διαλυτών, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, τα ομόλογα των αιθέρων, παρουσιάζουν χαμηλότερη δυνατότητα να παράγουν  $O_3$ , σε σχέση με τα ομόλογα των κετονών. Μάλιστα οι διβίνυλο-αιθέρες είναι εκείνοι που παρουσιάζουν τους χαμηλότερους λόγους  $\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ .

Από το σύνολο των ήδη σε χρήση διαλυτών, εκείνοι που παρουσιάζουν χαμηλότερη δυνατότητα να παράγουν  $O_3$ , είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Παρόλο όμως της ικανότητάς τους αυτής, λόγω της υψηλής τους τοξικότητας, επιβάλλεται η αντικατάστασή τους. Επίσης, τα προϊόντα αποικοδόμησης των αρωματικών υδρογονανθράκων, κατά την τροποσφαιρική τους χημεία, δεν είναι αρκετά μελετημένα και παρουσιάζεται ιδιαίτερη δυσκολία στην ερμηνεία τους. Θεωρώντας λοιπόν χαμηλής αποδοχής τα αποτελέσματα των αρωματικών ενώσεων, η θέση των διαλυτών MIBK και MVE-2 (βλ. πίνακα 6.1) ενισχύεται και μπορούν να θεωρηθούν εναλλακτική πρόταση, στην αντικατάσταση των ήδη σε χρήση διαλυτών.

Όπως παρατηρείται από το σχήμα 6.1, στη μετάβαση από το σενάριο *διπλάσιων εκπομπών* στο σενάριο *υψηλής ρύπανσης*, οι διαλύτες DDVE, ODVE και Δεκάνιο, μειώνουν τον ρυθμό του λόγου  $\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ . Στο Δεκάνιο μάλιστα παρατηρείται αρνητική κλίση. Παρατηρώντας περαιτέρω κανείς τις δομές των παραπάνω διαλυτών (σελ. 17 και 19), θα διαπιστώσει ότι πρόκειται για τα μόρια με την μεγαλύτερη κύρια ανθρακική αλυσίδα, από το σύνολο των μελετημένων διαλυτών στην παρούσα εργασία.

Στο σενάριο υψηλής ρύπανσης, όπου οι εκπομπές των VOCs, πολλαπλασιάστηκαν επί το 20 (VOC x20), οι αντιδράσεις των  $RO_2 + RO_2$ , που προκύπτουν από την αποικοδόμηση των τριών παραπάνω διαλυτών, φαίνεται να γίνονται σημαντικότερες σε σχέση με τους υπόλοιπους διαλύτες. Αυτό συμβαίνει διότι ένα μόριο με μακριά ανθρακική

αλυσίδα καθώς αποικοδομείται στην τροπόσφαιρα, παράγει  $RO_2$ , όχι μόνο σε πρώτο επίπεδο, αλλά σε ισάριθμο αριθμό επιπέδων με τον αριθμό των ανθράκων που έχει στην κύρια ανθρακική του αλυσίδα.

Οι ενώσεις λοιπόν με μακριά ανθρακική αλυσίδα αναμένεται να δώσουν συνολικά υψηλότερα επίπεδα  $RO_2$  και έτσι να ενισχυθεί ο ρόλος των αντιδράσεων  $RO_2 + RO_2$ , οι οποίες όπως παρουσιάστηκε στην σελίδα 26, δεν ενισχύουν την παραγωγή του όζοντος.

Παρατηρώντας τις τιμές του λόγου  $\frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i}$ , από τον πίνακα 6.2, παρατηρείται ότι οι διαλύτες οι οποίοι παράγουν λιγότερο PAN, είναι οι ίδιοι με εκείνους που παράγουν λιγότερο  $O_3$ , δηλαδή οι Benzene, Xylene, Toluene, DVE-2, CHDVE και DVE-3. Αντίθετα, από τις τιμές του λόγου  $\frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i}$ , με βάση τον πίνακα 6.3, γίνεται φανερό ότι οι διαλύτες που επιφέρουν υψηλότερη μείωση στα επίπεδα του νιτρικού οξέως, είναι οι ODVE, DDVE, Decane, Hexadione, DPM και Pentadione. Φαίνεται από τα σχήματα 6.2 και 6.3, ότι οι διαλύτες που έχουν χαμηλότερη δυνατότητα να δώσουν PAN, έχουν αντίστοιχα την υψηλότερη δυνατότητα να δώσουν νιτρικό οξύ και αντίστροφα.

Γενικότερα, ο συναγωνισμός μεταξύ των αντιδράσεων:



είναι αυτός που θα καθορίσει εάν το  $NO_2$  θα αντιδρά περισσότερο προς σχηματισμό PAN (6.1) ή νιτρικού οξέως (6.2).

Στα τρία πρώτα σενάρια εκπομπών ο λόγος  $\frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i}$  γίνεται αρνητικός διότι τα επίπεδα του  $HNO_3$ , με την προσθήκη των διαλυτών είναι χαμηλότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα επίπεδα της βασικής χημείας (base run) (βλ. σχέση 5.12).

Αξίζει να αναφερθεί ότι το χημικό σχήμα αποικοδόμησης που παράχθηκε με το CHEMATA, γενικώς υπερεκτιμά τις συγκεντρώσεις του  $O_3$ , σε σχέση με το χημικό σχήμα από τον MCM, για το σύνολο σχεδόν των διαλυτών και στο σύνολο των διαφορετικών σεναρίων εκπομπών. Μάλιστα σε μερικές περιπτώσεις (πίνακες 6.1), η διαφορά είναι σημαντική και οφείλεται κυρίως στην μεθοδολογία με την οποία γίνεται η συσσώρευση κατά μόριο με το CHEMATA (βλ. κεφάλαιο 4).

Γενικότερα, η σύγκριση με μετρήσεις σε θαλάμους προσομοίωσης και σε συνθήκες όσο το δυνατό πιο κοντά στις ατμοσφαιρικές, θα βοηθούσε στην ανάπτυξη βελτιωμένων χημικών σχημάτων περιγραφής της αποικοδόμησης των διαλυτών, με συνέπεια τη βελτίωση των μοντέλων περιγραφής της τροποσφαιρικής τους χημείας.

Τέλος, είναι φανερό, ότι υπάρχει ισχυρή εξάρτηση της δυνατότητας ενός διαλύτη να παράγει όζον, με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες (σενάριο εκπομπών). Έτσι ο λόγος  $\frac{\Delta O_3}{\Delta HC_i}$ , αναμένεται να μεταβάλλεται γεωγραφικά και περαιτέρω μελέτη σε μοντέλα μέσης και παγκόσμιας κλίμακας, θα βοηθήσει στο σχηματισμό μιας καθόλα αξιόπιστης πρότασης αντικατάστασης των ήδη σε χρήση διαλυτών με νέους.



	$\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$							
	<i>plume</i> x0.5		<i>plume</i>		<i>plume</i> x2		Υψηλής ρύπανσης	
	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA
Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες								
Benzene	0.0952	0.1884	0.3994	0.3956	0.0000	0.7645	7.8740	1.6236
Butoxy Ethanol	0.7333	0.7386	1.6071	1.6171	2.8050	3.4357	3.3550	5.6361
Decane	1.4001	0.4373	2.7607	2.1218	3.8152	5.0719	2.4902	4.1407
Ethyl Acetate	0.5981	0.7090	1.2945	1.2907	2.2013	2.5023	4.7398	5.3571
MIBK	0.8245	0.2220	1.4499	1.0764	2.4855	2.5773	7.2630	6.6630
Toluene	0.4809	0.2396	1.1403	0.6837	2.0376	1.3590	8.6831	1.8769
Xylene	0.7134	0.3999	1.6444	0.8253	3.6938	1.4451	10.0232	1.9092
Προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης								
DDVE	-	0.7328	-	2.7652	-	6.1192	-	7.7168
DPM	-	0.7940	-	2.1748	-	4.3470	-	6.3420
DVE-2	-	0.0774	-	0.7755	-	1.9414	-	4.2289
DVE-3	-	0.1183	-	0.9846	-	2.3622	-	4.6482
ODVE	-	1.0487	-	3.7505	-	8.0868	-	8.7078
CHDVE	-	-0.0197	-	0.7882	-	2.1666	-	4.1807
Hexadione	-	0.1685	-	1.3730	-	3.4044	-	7.2226
Pentadione	-	0.0000	-	1.3902	-	3.1306	-	11.4894
MVE-2	-	0.3559	-	1.3815	-	2.7613	-	5.7527

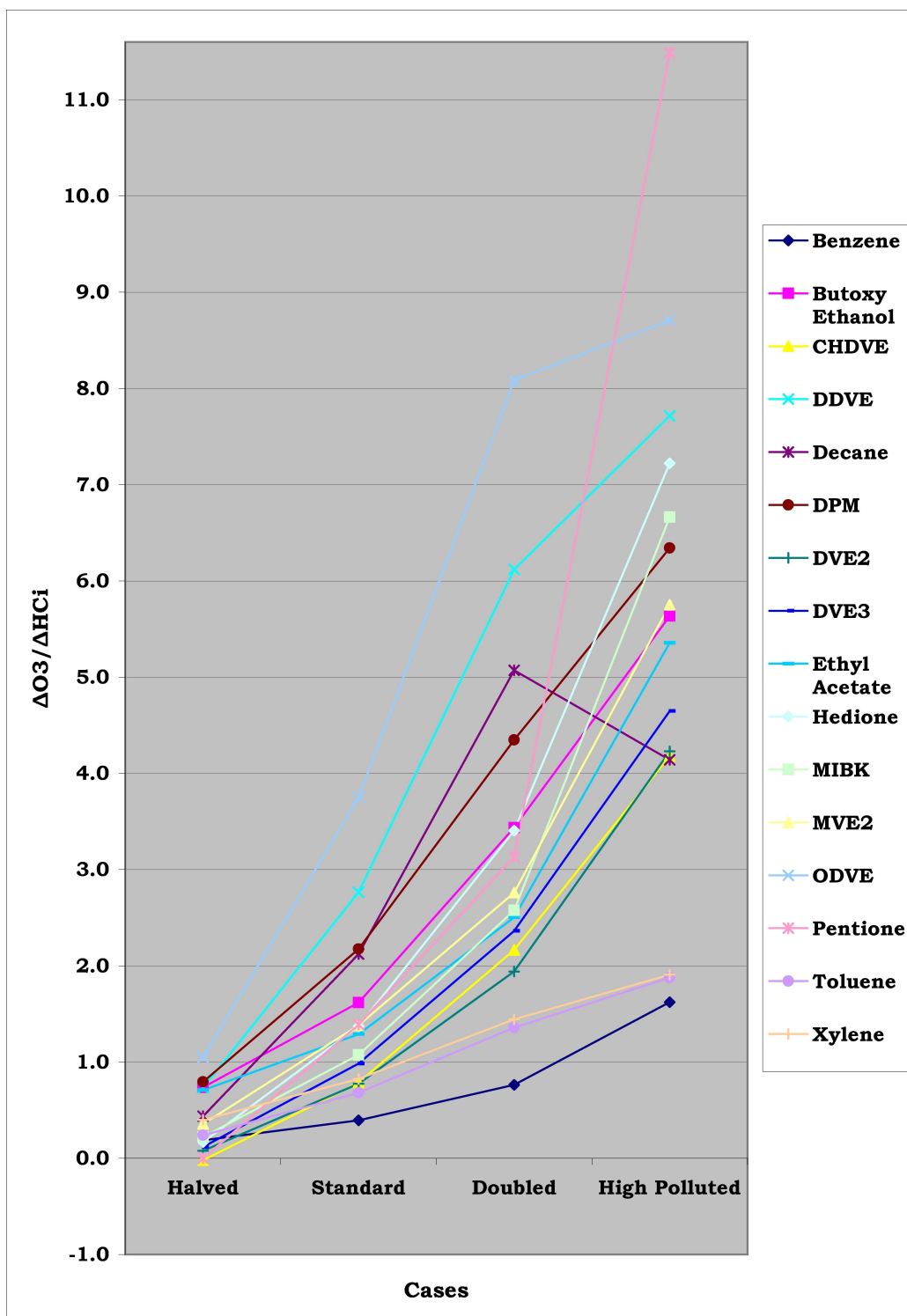
Πίνακας 6.1:  $\frac{\Delta O_{3i}}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πηκτικών ενώσεων

	$\frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i}$							
	<i>plume</i> x0.5		<i>plume</i>		<i>plume</i> x2		Υψηλής ρύπανσης	
	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA
Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες								
Benzene	-0.0095	0.0236	-0.0160	0.0435	-0.0270	0.0612	4.2039	0.7847
Butoxy Ethanol	0.0713	0.1826	0.1386	0.2608	0.2004	0.3355	1.5667	2.8055
Decane	0.1203	0.2755	0.2187	0.4413	0.2819	0.5748	1.0496	2.0172
Ethyl Acetate	0.0897	0.1716	0.1392	0.2291	0.2044	0.2878	2.4349	2.7857
MIBK	0.0634	0.2553	0.1015	0.3251	0.1491	0.3930	3.3944	3.5841
Toluene	0.0769	0.0551	0.1140	0.0866	0.1517	0.1110	4.3357	0.9253
Xylene	0.2035	0.0484	0.2672	0.0743	0.3324	0.0991	4.1823	0.9529
Προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης								
DDVE	-	0.3347	-	0.5333	-	0.6988	-	3.3848
DPM	-	0.2680	-	0.3895	-	0.4900	-	3.0773
DVE-2	-	0.0891	-	0.1473	-	0.1941	-	2.0883
DVE-3	-	0.1104	-	0.1812	-	0.2402	-	2.2636
ODVE	-	0.4274	-	0.7008	-	0.9290	-	3.6481
CHDVE	-	0.0967	-	0.1635	-	0.2186	-	2.0685
Hexadione	-	0.3490	-	0.4554	-	0.5424	-	3.9772
Pentadione	-	0.3253	-	0.4217	-	0.5188	-	6.2713
MVE-2	-	0.1523	-	0.2289	-	0.2959	-	2.7527

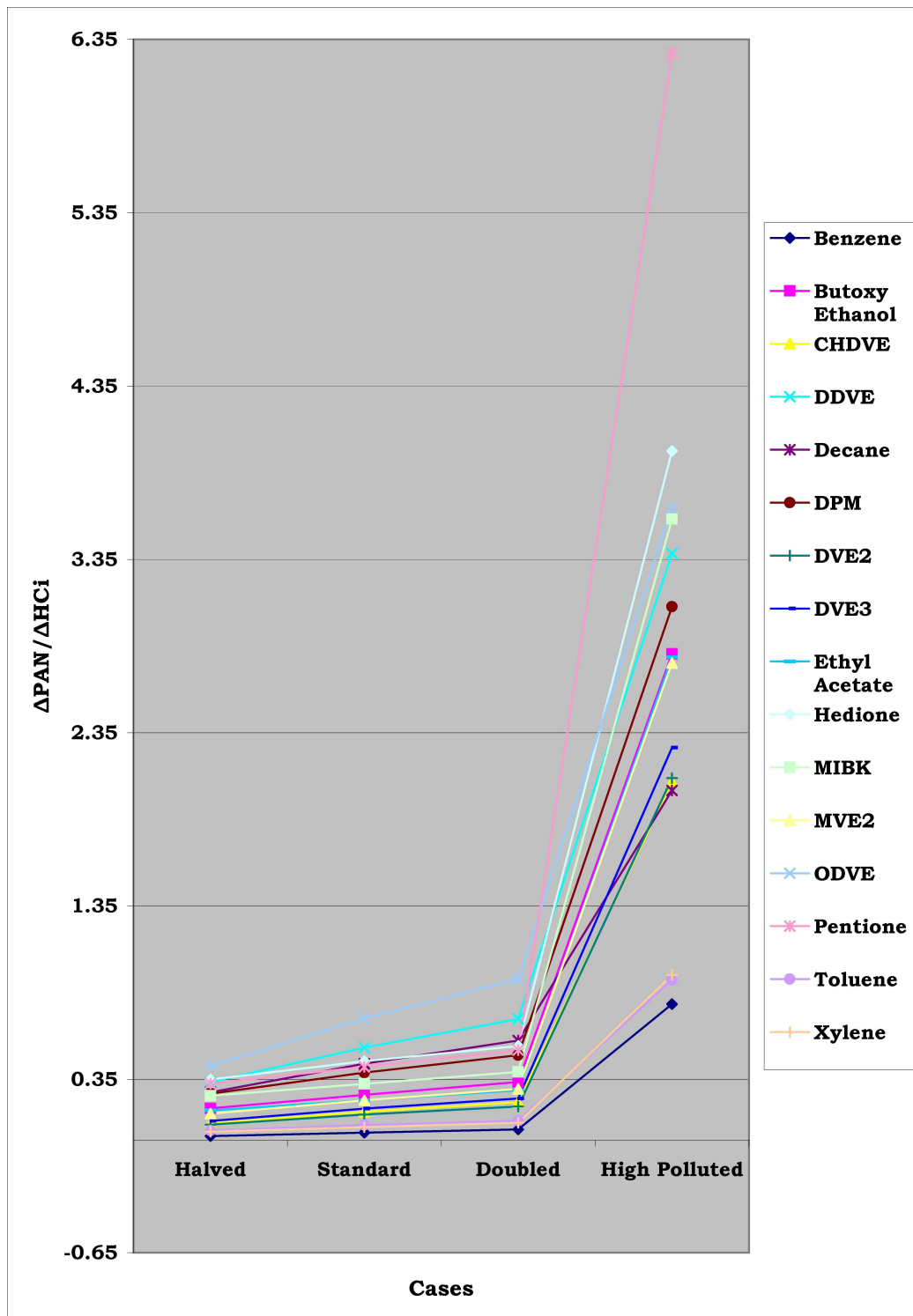
Πίνακας 6.2:  $\frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πηκτικών ενώσεων

	$\frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i}$							
	<i>plume</i> x0.5		<i>plume</i>		<i>plume</i> x2		Υψηλής ρύπανσης	
	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA	MCM	CHEMATA
Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες								
Benzene	0.1000	-0.0989	0.2396	-0.1187	0.5789	-0.1529	10.5432	1.6236
Butoxy Ethanol	-0.1793	-0.2134	-0.1808	-0.2830	-0.1002	-0.2829	4.0792	6.3234
Decane	-0.4529	-0.5007	-0.5097	-0.7002	-0.5511	-0.7608	1.7288	4.2323
Ethyl Acetate	-0.1271	-0.1791	-0.1618	-0.2259	-0.1887	-0.2190	5.2974	6.1607
MIBK	-0.1924	-0.2664	-0.2278	-0.3445	-0.2693	-0.3436	8.0209	7.6698
Toluene	-0.1371	-0.1270	-0.0228	-0.1595	0.2490	-0.1812	10.4486	1.8769
Xylene	-0.2497	-0.0968	-0.1850	-0.1238	0.0616	-0.1445	9.6051	1.9762
Προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης								
DDVE	-	-0.5803	-	-0.7900	-	-0.8093	-	7.4177
DPM	-	-0.3751	-	-0.4943	-	-0.5137	-	6.4656
DVE-2	-	-0.2633	-	-0.3296	-	-0.2136	-	5.2085
DVE-3	-	-0.3075	-	-0.3939	-	-0.2756	-	5.5600
ODVE	-	-0.7301	-	-1.0265	-	-1.0651	-	7.6938
CHDVE	-	-0.2861	-	-0.3547	-	-0.2364	-	5.1341
Hexadione	-	-0.4067	-	-0.5034	-	-0.5447	-	8.3630
Pentadione	-	-0.3147	-	-0.3707	-	-0.4025	-	14.7340
MVE-2	-	-0.2729	-	-0.3355	-	-0.3550	-	6.5404

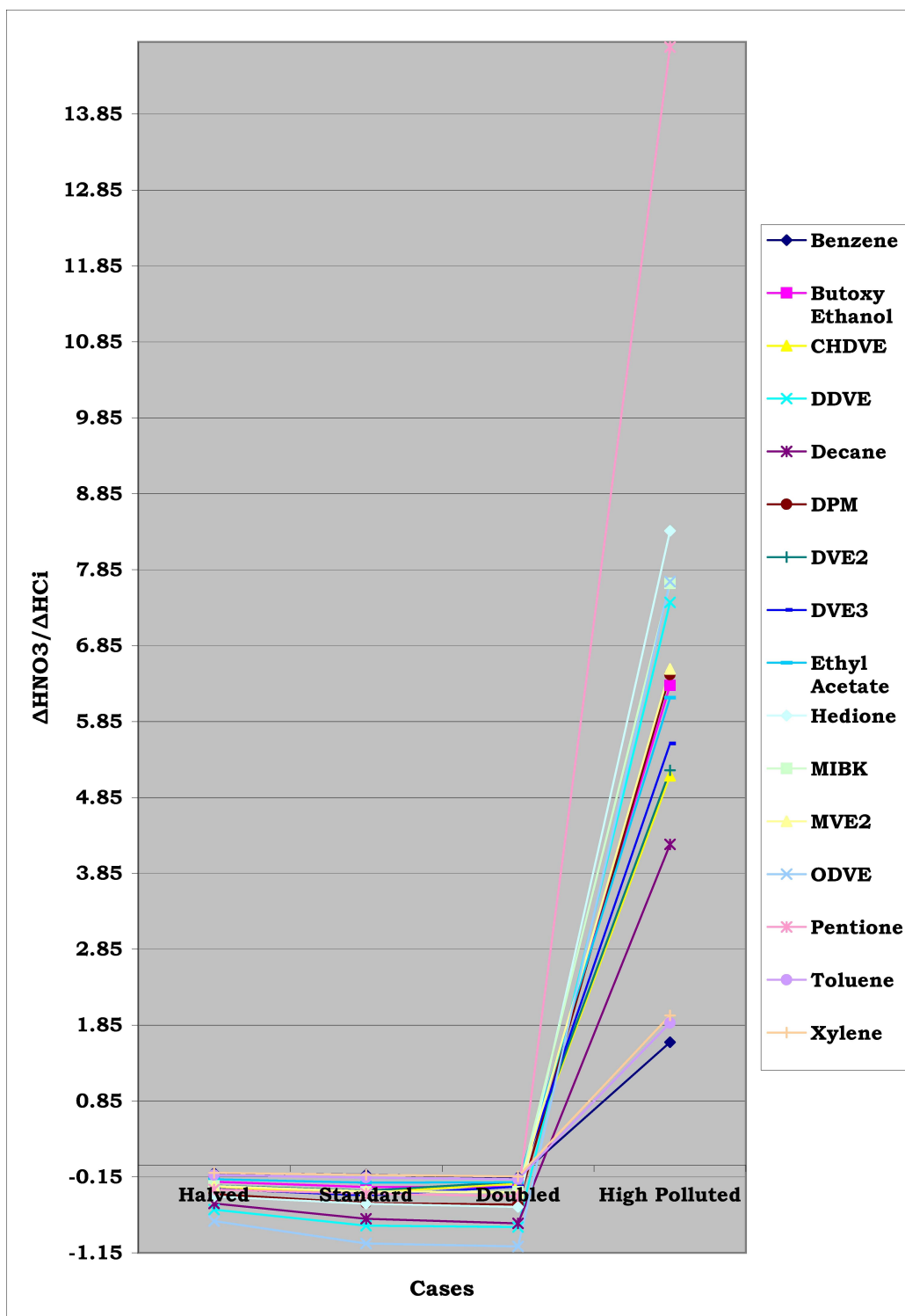
Πίνακας 6.3:  $\frac{\Delta HNO_{3i}}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πιητικών ενώσεων



Σχήμα 6.1:  $\frac{\Delta O_3}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων



Σχήμα 6.2:  $\frac{\Delta PAN_i}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων



Σχήμα 6.3:  $\frac{\Delta HNO_3}{\Delta HC_i}$ , για το σύνολο των μελετημένων οργανικών πτητικών ενώσεων

# Παράρτημα **A'**

## *Kinetic PreProcessor*

Το πρόγραμμα KINETIC PREPROCESSOR, είναι ένα εργαλείο με το οποίο μπορεί να δημιουργήσει κανείς ένα μοντέλο 0-διαστάσεων. Δέχεται κινητικές παραμέτρους και αντιδράσεις από τον χρήστη σε ένα σύνολο από αρχεία εισόδου, και μετασχηματίζει τα δεδομένα σε πηγαίο κώδικα. Το Kinetic PreProcessor μπορεί να παράγει πηγαίο κώδικα σε Fortran 77/90, C και matlab. Τέλος, διαθέτει πληθώρα μαθηματικών ολοκληρωτών, δίνοντας έμφαση στις νέες αριθμητικές μεθόδους επίλυσης *δύσκαμπτων συνήθων διαφορικών εξισώσεων* (stiff ODE<sup>1</sup>).

Ένα σημαντικό προταίρημα του Kinetic PreProcessor, είναι ότι έχει αναπτυχθεί υπό την άδεια GPL<sup>2</sup>, και έτσι διανέμεται και τροποποιείται ελεύθερα. Οι ερευνητές που έχουν προχωρήσει στην ανάπτυξή του, διαθέτουν μια ιστοσελίδα (<http://people.cs.vt.edu/~asandu/Software/Kpp>), όπου ο ενδιαφερόμενος χρήστης μπορεί να μεταμορφώσει το πρόγραμμα, καθώς και το εγχειρίδιο χρήσης.

### **A'.1 Αρχεία εισόδου**

Η είσοδος πληροφοριών στο Kinetic PreProcessor, παρέχεται από τα αρχεία περιγραφής, τα οποία περιλαμβάνουν εντολές στην γλώσσα του Kinetic PreProcessor. Η γλώσσα Kinetic PreProcessor παρέχει στον χρήστη την δυνατότητα, να ορίσει πλήθος χημικών αντιδράσεων, αρχικές συγκεντρώσεις για όλα τα συμπεριλαμβανόμενα

---

<sup>1</sup>Ordinary Differential Equations

<sup>2</sup>GENERAL PUBLIC LICENSE, <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.html>

χημικά μόρια, ένα αριθμητικό αλγόριθμο επίλυσης της χημείας, καθώς και πλήθος παραμέτρων, διευκρινιστικές προς τον αλγόριθμο επίλυσης.

### **A'.1.1 Αρχείο περιγραφής της κινητικής \*.def**

Το αρχείο περιγραφής της κινητικής .def, εμπεριέχει μια λεπτομερή περιγραφή του μοντέλου 0-διαστάσεων, περιλαμβανομένου των ατόμων, των χημικών μορίων και των χημικών αντιδράσεων. Στο ίδιο αρχείο μπορεί να ορίσει ο χρήστης το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης, την αρχική πίεση, θερμοκρασία, καθώς και τις αρχικές συγκεντρώσεις για όσα χημικά μόρια κρίνεται απαραίτητο.

### **A'.1.2 Αρχείο περιγραφής μαθηματικού ολοκληρωτή \*.k**

Το αρχείο περιγραφής του μαθηματικού ολοκληρωτή (.k), περιλαμβάνει την επιλογή του χρήστη για την γλώσσα προγραμματισμού που θα περιέχει ο εξαγόμενος πηγαίος κώδικας, καθώς και με ποια μαθηματική μέθοδο θα προχωρήσει η επίλυση της χημείας. Ανάλογα με τις «ιδιαιτερότητες», του κάθε ένα μαθηματικού ολοκληρωτή, ορίζονται στο αρχείο περιγραφής η διαφορετική αντιμετώπισή του. Το αποτέλεσμα είναι στον παραγόμενο κώδικα να υπάρχουν για κάθε περίπτωση διαφορετικές συναρτήσεις.

### **A'.1.3 Αρχείο οδηγού**

Το αρχείο οδηγού, είναι η κύρια συνάρτηση του πηγαίου κώδικα. Στην Fortran 77 ουσιαστικά αποτελεί το κυρίως πρόγραμμα (π.χ. `program_boxmodel`), ενώ στη C, την συνάρτηση `main{ }`.

Στο αρχείο οδηγού, μπορεί επίσης να προστεθεί εξωτερικός κώδικας, και έτσι να συνενώσει ο χρήστης τον πηγαίο κώδικα που παράγεται από το Kinetic PreProcessor, με δικές του συναρτήσεις.



## **Α'.2 Αρχεία εξόδου**

Το Kinetic PreProcessor, παράγει αρκετά αρχεία εξόδου. Αυτά είναι το αρχείο πηγαίου κώδικα, ένα ή περισσότερα αρχεία επικεφαλίδων (.h) καθώς και ένα αρχείο χάρτη<sup>3</sup>. Τα παραγόμενα αρχεία, ονομάζονται έχοντας ως βάση το όνομα του αρχείου περιγραφής και ανάλογα του τύπου του, παίρνει την ανάλογη επέκταση. Εάν έχει επιλεγεί Fortran η επέκταση που δίνεται είναι .f, ενώ εάν έχει επιλεγεί C δίδεται η .c. Τα αρχεία επικεφαλίδας παίρνουν την επέκταση .h και \_s.h, ενώ το αρχείο χάρτη .map.

### **Α'.2.1 Αρχείο πηγαίου κώδικα \*.f ή \*.c**

Το αρχείο πηγαίου κώδικα, είναι το κύριο αρχείο που παράγει το Kinetic Pre-Processor και περιέχει τον συνολικό πηγαίο κώδικα της γλώσσας που έχει επιλεγεί. Ο κώδικας μπορεί απευθείας να μεταγλωττιστεί σε εκτελέσιμο αρχείο, κάνοντας χρήση τον αντίστοιχο compiler, της γλώσσας επιλογής.

Είναι προτιμότερο, ο χρήστης όταν θέλει να κάνει κάποια αλλαγή να μην επεξεργάζεται το παραγόμενο αρχείο πηγαίου κώδικα, διότι σε οποιοδήποτε μελλοντική χρήση του Kinetic PreProcessor, θα γίνει επικάλυψη του αρχείου και η όποια αλλαγή θα χαθεί. Όποια αλλαγή είναι αναγκαία, γίνεται *πάντα*, στα αρχεία εισόδου του Kinetic PreProcessor.

### **Α'.2.2 Αρχεία επικεφαλίδων \*.h**

Το Kinetic PreProcessor σε κάθε χρήση παράγει ένα αρχείο επικεφαλίδας (.h), το οποίο περιλαμβάνει ορισμούς για τις μεταβλητές και παραμέτρους, που χρησιμοποιεί το κυρίως πρόγραμμα. Όταν πρόκειται για Fortran, το αρχείο επικεφαλίδας περιλαμβάνει και τους ορισμούς μεταβλητών κοινής μνήμης<sup>4</sup>. Το αρχείο επικεφαλίδας περιλαμβάνεται σε κάθε συνάρτηση και υπορουτίνα του πηγαίου κώδικα σε Fortran, ενώ στην περίπτωση της C, περιλαμβάνεται στην αρχή του πηγαίου κώδικα (.c).

---

<sup>3</sup>map file

<sup>4</sup>Common Blocks

### **Α'.2.3 Αρχείο χάρτη \*.map**

Το αρχείο χάρτη, περιέχει χρήσιμες πληροφορίες για τον χρήστη, όπως στατιστικά στοιχεία. Ο αριθμός των συνολικών χημικών αντιδράσεων, ο αριθμός των διαφορετικών χημικών μορίων, καθώς και ο αριθμός των χημικών μορίων που έχουν δηλωθεί ως αμετάβλητης συγκέντρωσης, ρίζες ή μεταβλητής συγκέντρωσης, αποτυπώνονται στο αρχείο χάρτη.

Επίσης, στο αρχείο περιέχονται πληροφορίες των χημικών μορίων, τόσο για την ονομασία που έχει χρησιμοποιηθεί, όσο και για την αρίθμηση που έχουν λάβει από το Kinetic PreProcessor. Τέλος, περιλαμβάνονται επεξηγήσεις για όλες τις συναρτήσεις που περιέχονται στο αρχείο πηγαίου κώδικα.

# Παράρτημα Β'

## Σχέση Δομής Δραστικότητας

Οι οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα έχουν μια μεγάλη ποικιλία δομών, καθώς είναι αλειφατικές, κυκλικές, αρωματικές, κορεσμένες, ακόρεστες, με μία ή περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες, ή και συνδυασμός αυτών. Η οξειδωσή τους οδηγεί σε ακόμα περισσότερες και πιο πολύπλοκες ενώσεις, γεγονός το οποίο καθιστά την μελέτη τους ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία, αν όχι αδύνατη. Η κύρια πορεία καταστροφής τους είναι η αντίδραση με ρίζες OH την ημέρα, με ρίζες NO<sub>3</sub> κατά την διάρκεια της νύχτας, καθώς και με O<sub>3</sub> στην περίπτωση των ακόρεστων ενώσεων.

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται οι ταχύτητες αντιδράσεων με τις ρίζες OH για ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων (για παράδειγμα *Atkinson*, 1986, 1994, 1997a, b, *DeMore et al.*, 1997). Με βάση αυτές τις κινητικές σταθερές, ο *Atkinson* (1987) ανέπτυξε μία Σχέση Δομής Δραστικότητας - ΣΔΔ<sup>1</sup> με την βοήθεια της οποίας μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές αντιδράσεων οργανικών ενώσεων με τις ρίζες OH όπου αυτές δεν είναι γνωστές. Αργότερα (*Kwok and Atkinson*, 1995), η σχέση αυτή βελτιώθηκε, με βάση τα νέα δεδομένα που υπήρξαν από ενώσεις που η σταθερά αντίδρασής τους με τις ρίζες OH μετρήθηκε. Αναπτύχθηκε επίσης μια δεύτερη ΣΔΔ από τον *Neeb* (2000).

Αντίστοιχες ΣΔΔ για τις αντιδράσεις με ρίζες NO<sub>3</sub> και όζοντος δεν υπάρχουν, λόγω περιορισμένων πειραματικών δεδομένων. Στην παρούσα εργασία όταν η ταχύτητα αντίδρασης με NO<sub>3</sub> και όζον δεν ήταν γνωστή, θεωρούταν ίση με γνωστή ταχύτητα αντίδρασης κάποιας ένωσης της ίδιας ομόλογης σειράς.

<sup>1</sup>Structure Activity Relationship - SAR

Η γενική προσέγγιση της ΣΔΔ είναι ότι οι αντιδράσεις των ριζών OH με οργανικές ενώσεις μπορούν να γίνουν με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους, όπου θεωρούνται ότι είναι αθροιστικοί:

1. απόσπαση υδρογόνου από δεσμούς C-H και δεσμούς O-H,
2. προσθήκη σε ακόρεστους (διπλούς ή/και τριπλούς) δεσμούς,
3. προσθήκη σε αρωματικούς δακτυλίους, και
4. αλληλεπίδραση με ομάδες που περιέχουν N, S ή/και R.

Στην περίπτωση της απόσπασης υδρογόνου, η τιμή της σταθεράς αντίδρασης ισούται με την τιμή της σταθεράς αντίδρασης της ομάδας ( $k_{\text{prim}}$ ,  $k_{\text{sec}}$ ,  $k_{\text{tert}}$  για πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή άνθρακα αντίστοιχα), όπου ισούται με:

$$k = CT^2 e^{-D/T}$$

όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία σε K, ενώ οι τιμές των  $C$  και  $D$  παρουσιάζονται στο σχήμα Β'.1.

Ομάδα	$C \times 10^{18}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D$ (K)	$k(298)^c \times 10^{12}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$-\text{CH}_3^a$	4.49	320	0.136
$-\text{CH}_2^a$	4.50	-253	0.934
$>\text{CH}^a$	2.12	-696	1.94
$-\text{OH}^a$	2.1	85	0.14
$\text{CH}_2=\text{CH}^b$			26.3
$\text{CH}_2=\text{C}^b$			51.4
$\text{cis}-\text{CH}=\text{CH}^b$			56.4
$\text{trans}-\text{CH}=\text{CH}^b$			64.0
$-\text{CH}=\text{C}^b$			86.9
$>\text{C}=\text{C}^b$			110

<sup>a</sup> Απόσπαση υδρογόνου.

<sup>b</sup> Προσθήκη υδροξυλίου.

<sup>c</sup> Σε θερμοκρασία 298K.

Σχήμα Β'.1: Τιμές σταθεράς αντίδρασης ομάδας για τον υπολογισμό της ολικής σταθεράς αντίδρασης οργανικών ενώσεων με ρίζες OH

Για τον υπολογισμό της επιμέρους συνεισφοράς του κάθε άνθρακα από τον οποίο μπορεί να γίνει απόσπαση υδρογόνου, πολλαπλασιάζεται η σταθερά αντίδρασης της ομάδας με τους συντελεστές της κάθε ομάδας  $F(X)$  που έχει για υποκαταστάτες  $X$ . Οι τιμές αυτές φαίνονται στο σχήμα Β'.2.

$X$	$F(X)$	$X$	$F(X)$
$-\text{CH}_3$	1	$-\text{OH}$	3.5
$-\text{CH}_2-$	1.23	$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0.74
$>\text{CH}-$	1.23	$-\text{CH}_2\text{ONO}_2$	0.2
$>\text{C}<$	1.23	$>\text{CHONO}_2$	0.2
$=\text{O}$	8.7	$-\text{>CONO}_2$	0.2
$-\text{CHO}$	0.75 (0.34 <sup>a</sup> )	$-\text{ONO}_2$	0.04
$>\text{C}=\text{O}$	0.75	4μελής δακτύλιος	0.28
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	3.9	5μελής δακτύλιος	0.64
$>\text{CHC}(\text{O})-$	3.9	6μελής δακτύλιος	1
$-\text{>C}(\text{CO})-$	3.9	$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	0.9 <sup>a</sup>
$>\text{C}=\text{C}<$	1	$-\text{CH}_2\text{OH}$	1.6 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Οι τιμές ισχύουν μόνο για την περίπτωση της προσθήκης σε διπλό δεσμό.

Σχήμα Β'.2: Επιμέρους συνεισφορά των υποκαταστατών για τον υπολογισμό της ολικής σταθεράς αντίδρασης οργανικών ενώσεων με ρίζες  $\text{OH}$

Η ολική σταθερά αντίδρασης είναι το άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών του κάθε άνθρακα. Στις περιπτώσεις της προσθήκης στον διπλό δεσμό, η ΣΔΔ υπολογίζει την ολική σταθερά αντίδρασης, και όχι επιμέρους ποσοστά ανά άνθρακα.

Αξίζει να αναφερθεί ότι όλες οι παραπάνω πληροφορίες εμπεριέχονται στο πρόγραμμα CHEMATA, το οποίο αναλαμβάνει τον υπολογισμό της συνολικής σταθεράς αντίδρασης.



## Βιβλιογραφία

- Aschmann, S., and R. Atkinson, Rate constants for reactions of the NO<sub>3</sub> radical with alkanes at 296 ± 2 K., *Atmos. Environ.*, **29**, 2311-2316, 1995.
- Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions., *Chem. Rev.*, **86**, 69-201, 1986.
- Atkinson, R., A Structure-Activity-Relationship for the estimation of rate constants for gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds., *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, 799-828, 1987.
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds., *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.*, **2**, 1-216, 1994.
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. alkanes and alkenes., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1997a.
- Atkinson, R., Atmospheric reactions of alkoxy and β-hydroxyalkoxy radicals., *Int. J. Chem. Kin.*, **29**, 99-111, 1997b.
- Berndt, T., and O. Böge, Products and mechanism of the reaction of NO<sub>3</sub> with selected acyclic monoalkanes., *J. Atmos. Chem.*, **21**, 275-291, 1995.
- Carter, W., A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds., *Atmos. Environ. A*, **24**, 481-518, 1990.

- Carter, W., Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment., *Tech. Rep. No. 92-329, and 95-308.*, Final Report to California Air Resources Board Contact, May 2000.
- Carter, W., and R. Atkinson, Alkyl nitrate formation from the atmospheric photooxidation of alkanes: a revised estimation method., *J. Atmos. Chem.*, *8*, 165–173, 1989a.
- Criegee, R., Mechanismus der ozonolyse., *Angew. Chem.*, *87*, 765–771, 1975.
- Damian, V., A. Sandu, M. Damian, F. Potra, and G. Carmichael, The kinetic pre-processor KPP – A software environment for solving chemical kinetics, *Computers and Chemical Engineering*, *26*, 1567–1579, 2002.
- DeMore, W., S. Sander, D. Golden, R. Hampson, M. Kurylo, C. Howard, A. Ravishankara, C. Kolb, and M. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *Evaluation No. 12, NASA Panel for Data Evaluation, Jet Propulsion Laboratory Publication 97-4, Pasadena, CA*, 1997.
- Derwent, R., and M. Jenkin, Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and pan across europe., *Atmos. Environ.*, *25A*, 1661–1678, 1991.
- Gery, M., G. Whitten, J. Killus, and M. Dodge, A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modelling., *J. Geophys. Res.*, *94*, 12,925–12,956, 1989.
- Graedel, T., and P. Crutzen, Atmospheric change: An earth system perspective., *W. H. Freeman and Company, New York, USA*, 1993.
- Green, *Int. J. Chem. Kinet*, *22*, 689, 1990.
- Hairer, E., and G. Wanner, Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and differential-algebraic problems, *Springer, ISBN 3-540-60452-9*, 1996.



- Hesstvedt, E., t. Hov, and S. Isaksen, Quasi-Steady-State Approximations in air pollution modelling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction, *Internat. J. Chem. Kinetics*, *10*, 971–994, 1978.
- Jenkin, M., S. Saunders, V. Wagner, and M. Pilling, Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (part b): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds., *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 181–193, 2003.
- Kirchner, F., The chemical mechanism generation programme CHEMATA-part 1: The programme and first applications, *Atmos. Environ.*, *39*, 1143–1159, 2004.
- Kirchner, F., and W. Stockwell, Effect of peroxy radical reactions on the predicted concentrations of ozone, nitrogenous compounds, and radicals., *J. Geophys. Res.*, *101*, 21,007–21,022, 1996.
- Kuhn, M., et al., Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models., *Atmos. Environ.*, *32*, 693–709, 1998.
- Kwok, E., and R. Atkinson, Estimation of hydroxyl radical rate constants for gas phase organic compounds using a Structure-Reactivity Relationship: An update., *Atmos. Environ.*, *29*, 1685–7695, 1995.
- Luecken, D., D. Tonnesen, and J. Sickles, Differences in NO<sub>y</sub> speciation predicted by three photochemical mechanisms., *Atmos. Environ.*, *33*, 1073–1084, 1999.
- Martinez, R. I., and J. T. Herron, Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas-phase: trans-2-butene., *J. Phys. Chem.*, *92*, 4644–4648, 1988.
- Middleton, P., W. Stockwell, and W. Carter, Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling., *Atmos. Environ. A*, *24*, 1107–1133, 1990.
- Neeb, P., Structure-reactivity based estimation of the rate constants for hydroxyl radical reactions with hydrocarbons., *J. Atmos. Chem.*, *35*, 295–315, 2000.

- Neeb, P., F. Sauer, O. Horie, and G. K. Moortgat, Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapor., *Atmos. Environ.*, *31*, 1417-1423, 1997.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach, and M. D. Hurley, FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene., *J. Phys. Chem.*, *91*, 941-946, 1987a.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, and M. D. Hurley, Fourier transform infrared study of the kinetics and mechanisms for the Cl-atom and OH-radical initiated oxidation of glycolaldehyde., *J. Phys. Chem.*, *91*, 2174-2178, 1987b.
- Poisson, N., M. Kanakidou, and P. J. Crutzen, Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modeling results, *J. Atmos. Chem.*, *36*, 157-230, 2000.
- Saunders, S., M. Jenkin, R. Derwent, and M. Pilling, Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (part a): tropospheric degradation on non-aromatic volatile organic compounds., *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 161-180, 2003a.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, *John Wiley & Sons Inc, New York, USA*, 1997.
- Stockwell, W., F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld, A new mechanism for regional atmospheric chemistry modelling., *J. Geophys. Res.*, *102*, 25,847-25,879, 1997.
- Tuazon, E. C., S. M. Aschmann, J. Arey, and R. Atkinson, Products of the gas-phase reactions of  $\text{O}_3$  with a series of methyl-substituted ethenes., *Environ. Sci. Technol.*, *31*, 3004-3009, 1997.