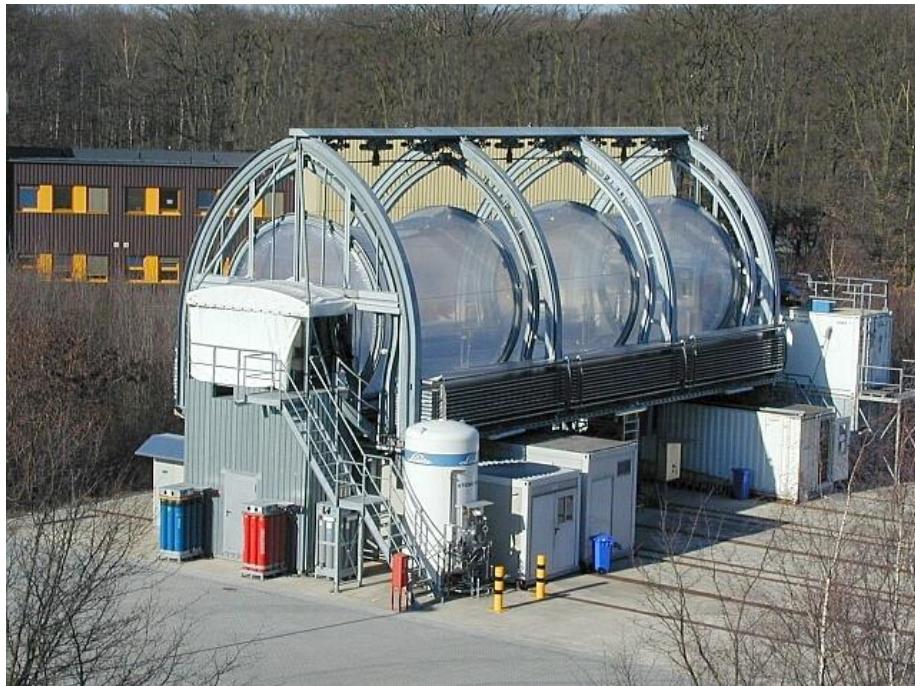


# SIMULATING ATMOSPHERIC CHEMISTRY

10/09/2019 | ROBERT WEGENER

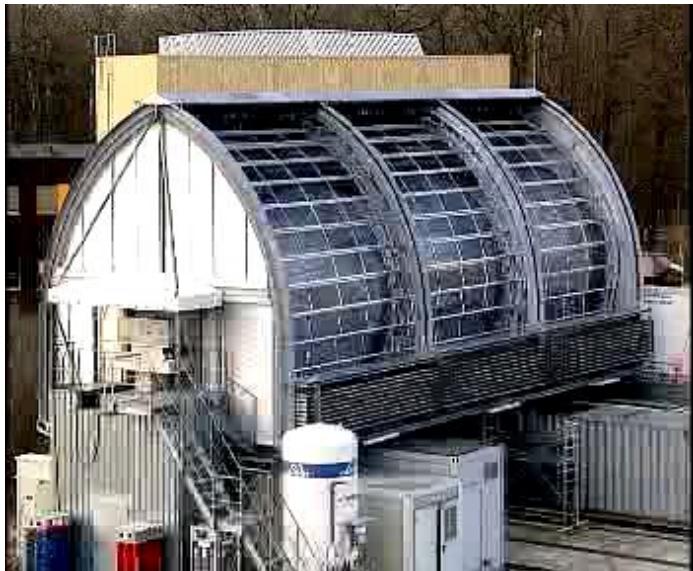
# Simulation of Atmospheric Photochemistry in a large Reactor

**Goal:** Investigation of atmospheric processes without interference of transport and emissions

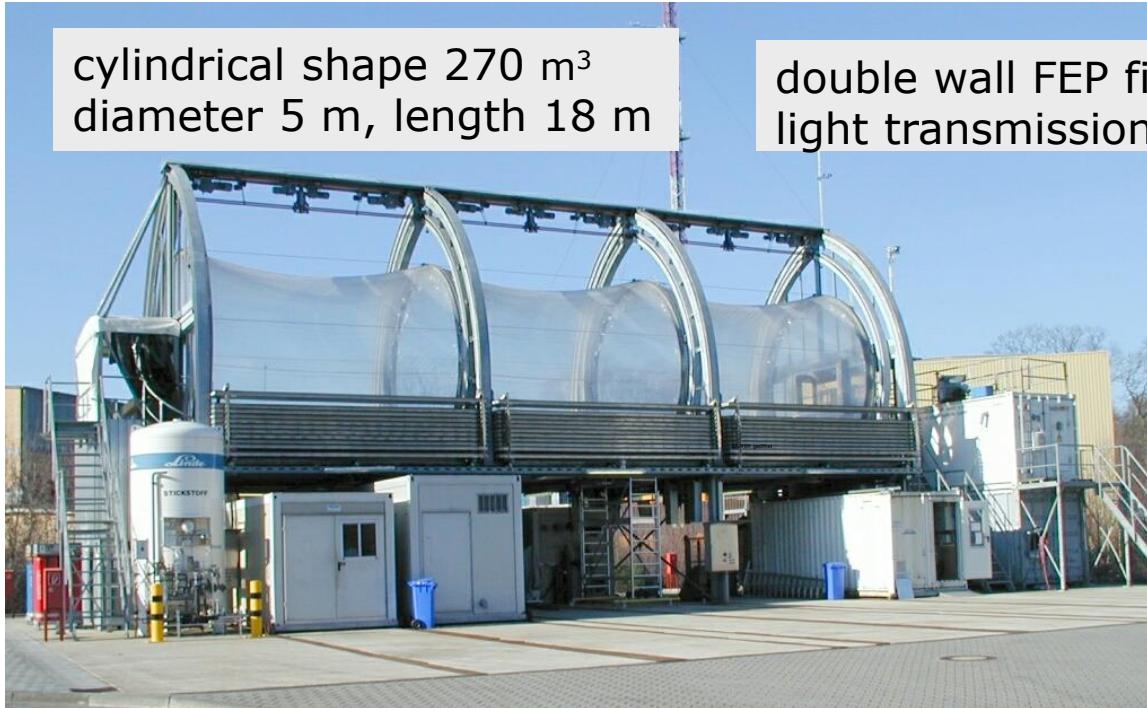


# Simulation of Atmospheric Photochemistry in a large Reactor

**Goal:** Investigation of atmospheric processes without interference of transport and emissions



# Simulation of Atmospheric Photochemistry in a large Reactor



cylindrical shape 270 m<sup>3</sup>  
diameter 5 m, length 18 m

double wall FEP film,  
light transmission 85%



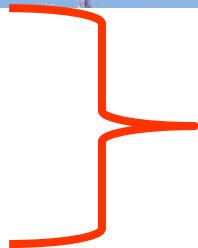
high purity liquid N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>  
gas replacement flux: 0 – 400 m<sup>3</sup>/h

# SAPHIR INSTRUMENTATION



- OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> (LIF)
- OH (DOAS)
- kOH
- NO, NO<sub>2</sub>  
(Chemiluminescence)
- O<sub>3</sub> (UV absorption)
- CO (GC)
- Hydrocarbons C<sub>2</sub>...C<sub>6</sub>  
(GC/FID)
- VOC C<sub>2</sub>... C<sub>10</sub> (GC-MS)
- HCHO (Hantzsch)
- HONO (LOPAP)
- HCHO, HONO, NO<sub>3</sub> (DOAS)
- VOC (PTR-MS)
- CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (CRDS)
- Photolysis frequencies  
(spectralradiometer,  
filterradiometer)
- T, P, convection, r.H.

# SAPHIR EXPERIMENTS



• **SaphirExperimente:** Isoprenoxidation mit OH

- 05:00 UT Ausspülen aus, Zugabe CO2
- 05:30 UT Befeuchtung
- 06:30 UT Kammerdach auf
- 07:30 UT Zugabe Ozon (FR)
- 09:30 UT Zugabe CO (FR)
- 11:30 UT Zugabe Isopren 7ul (HF)
- 13:30 UT Zugabe CH4 (FR)
- 15:30 UT Kammerdach zu (FR)
- 16:30 UT Ende Experiment; Ausspülen (FR)

schedule

```
05:00 H.F. ZUSTAND: LindeAnlage: SpülFluss ein, ZwkFluss ein, P(IK)=37Pa, P(ZK)=20Pa
05:00 H.F. ZUSTAND: Mechanik: Dach zu, Schatten auf, Giebel zu, Hubboden unten
05:00 H.F. ZUSTAND: ADAM module und USA Aufzeichnung OK
05:00 H.F. ZUSTAND: Ventilator EIN
05:02 H.F. ÄNDERUNG: ExpFluss EIN
05:07 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe CO2 für 4min
05:30 H.F. ÄNDERUNG: LindeAnlage Befeuchtung SpülFluss EIN, 150m^3/h (PDCV701 65%, FCV401 7%)
Feuchte-IK EIN
06:20 H.F. ÄNDERUNG: Befeuchtung AUS, Feuchte-IK AUS bei RH 67% @ 23°C
06:22 H.F. ÄNDERUNG: SpülFluss AUS, ExpFluss EIN
06:30 H.F. ÄNDERUNG: Kammerdach AUF, Giebel AUF
06:47 P.S. ÄNDERUNG: Start AMS-Messung, ca. 380 mL Fluss in das Instrument

07:30 F.R. ÄNDERUNG: Zugabe 23s Ozon für 50 ppb
(Linde wird am 28. und 31.6. LN2 nachfüllen)
09:30 F.R. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 24s CO 100% 1 SLM für 1500ppb 10s-1
11:30 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 6ul Isopren
13:30 H.F. ÄNDERUNG: GAS MISCHANLAGE: CH4 5.5 Air Liquide Zugabe 20 slm für 3.0 min
für ca. 72 ppm
(Laut MKS hat Methan einen Korrekturfaktor von 0.72)

15:30 F.R. ÄNDERUNG: Kammerdach zu
16:43 F.R. ÄNDERUNG: Auspülen mit 200 m³/h (72,12)
```

# SAPHIR EXPERIMENTS

- SaphirExperimente: Isoprenoxidation mit OH
  - 05:00 UT Ausspülen aus, Zugabe CO2
  - 05:30 UT Befeuchtung
  - 06:30 UT Kammerdach auf
  - 07:30 UT Zugabe Ozon (FR)
  - 09:30 UT Zugabe CO (FR)
  - 11:30 UT Zugabe Isopren 7ul (HF)
  - 13:30 UT Zugabe CH4 (FR)
  - 15:30 UT Kammerdach zu (FR)
  - 16:30 UT Ende Experiment; Ausspülen (FR)

schedule

```
05:00 H.F. ZUSTAND: LindeAnlage: SpülFluss ein, ZwkFluss ein, P(IK)=37Pa, P(ZK)=20Pa
05:00 H.F. ZUSTAND: Mechanik: Dach zu, Schatten auf, Giebel zu, Hubboden unten
05:00 H.F. ZUSTAND: ADAM module und USA Aufzeichnung OK
05:00 H.F. ZUSTAND: Ventilator EIN
05:02 H.F. ÄNDERUNG: ExpFluss EIN
05:07 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe CO2 für 4min ← addition of CO2
05:30 H.F. ÄNDERUNG: LindeAnlage Befeuchtung SpülFluss EIN, 150m^3/h (PDCV701 65%, FCV401 7%)
Feuchte-IK EIN
06:20 H.F. ÄNDERUNG: Befeuchtung AUS, Feuchte-IK AUS bei RH 67% @ 23°C
06:22 H.F. ÄNDERUNG: SpülFluss AUS, ExpFluss EIN
06:30 H.F. ÄNDERUNG: Kammerdach AUF, Giebel AUF
06:47 P.S. ÄNDERUNG: Start AMS-Messung, ca. 380 mL Fluss in das Instrument

07:30 F.R. ÄNDERUNG: Zugabe 23s Ozon für 50 ppb
(Linde wird am 28. und 31.6. LN2 nachfüllen)
09:30 F.R. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 24s CO 100% 1 SLM für 1500ppb 10s-1
11:30 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 6ul Isopren
13:30 H.F. ÄNDERUNG: GAS MISCHANLAGE: CH4 5.5 Air Liquide Zugabe 20 slm für 3.0 min
für ca. 72 ppm
(Laut MKS hat Methan einen Korrekturfaktor von 0.72)

15:30 F.R. ÄNDERUNG: Kammerdach zu
16:43 F.R. ÄNDERUNG: Auspülen mit 200 m³/h (72,12)
```

# SAPHIR EXPERIMENTS

- SaphirExperimente: Isoprenoxidation mit OH
  - 05:00 UT Ausspülen aus, Zugabe CO2
  - 05:30 UT Befeuchtung
  - 06:30 UT Kammerdach auf
  - 07:30 UT Zugabe Ozon (FR)
  - 09:30 UT Zugabe CO (FR)
  - 11:30 UT Zugabe Isopren 7ul (HF)
  - 13:30 UT Zugabe CH4 (FR)
  - 15:30 UT Kammerdach zu (FR)
  - 16:30 UT Ende Experiment; Ausspülen (FR)

schedule

```
05:00 H.F. ZUSTAND: LindeAnlage: SpülFluss ein, ZwkFluss ein, P(IK)=37Pa, P(ZK)=20Pa
05:00 H.F. ZUSTAND: Mechanik: Dach zu, Schatten auf, Giebel zu, Hubboden unten
05:00 H.F. ZUSTAND: ADAM module und USA Aufzeichnung OK
05:00 H.F. ZUSTAND: Ventilator EIN
05:02 H.F. ÄNDERUNG: ExpFluss EIN
05:07 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe CO2 für 4min ← addition of CO2
05:30 H.F. ÄNDERUNG: LindeAnlage Befeuchtung SpülFluss EIN, 150m^3/h (PDCV701 65%, FCV401 7%) ← humidification
        Feuchte-IK EIN
06:20 H.F. ÄNDERUNG: Befeuchtung AUS, Feuchte-IK AUS bei RH 67% @ 22°C
06:22 H.F. ÄNDERUNG: SpülFluss AUS, ExpFluss EIN ←
06:30 H.F. ÄNDERUNG: Kammerdach AUF, Giebel AUF
06:47 P.S. ÄNDERUNG: Start AMS-Messung, ca. 380 mL Fluss in das Instrument

07:30 F.R. ÄNDERUNG: Zugabe 23s Ozon für 50 ppb
        (Linde wird am 28. und 31.6. LN2 nachfüllen)
09:30 F.R. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 24s CO 100% 1 SLM für 1500ppb 10s-1
11:30 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 6ul Isopren
13:30 H.F. ÄNDERUNG: GAS MISCHANLAGE: CH4 5.5 Air Liquide Zugabe 20 slm für 3.0 min
        für ca. 72 ppm
        (Laut MKS hat Methan einen Korrekturfaktor von 0.72)

15:30 F.R. ÄNDERUNG: Kammerdach zu
16:43 F.R. ÄNDERUNG: Auspülen mit 200 m³/h (72,12)
```

# SAPHIR EXPERIMENTS

- **SaphirExperimente:** Isoprenoxidation mit OH
  - 05:00 UT Ausspülen aus, Zugabe CO2
  - 05:30 UT Befeuchtung
  - 06:30 UT Kammerdach auf
  - 07:30 UT Zugabe Ozon (FR)
  - 09:30 UT Zugabe CO (FR)
  - 11:30 UT Zugabe Isopren 7ul (HF)
  - 13:30 UT Zugabe CH4 (FR)
  - 15:30 UT Kammerdach zu (FR)
  - 16:30 UT Ende Experiment; Ausspülen (FR)

05:00 H.F. ZUSTAND: LindeAnlage: SpülFluss ein, ZwkFluss ein, P(IK)=37Pa, P(ZK)=20Pa  
05:00 H.F. ZUSTAND: Mechanik: Dach zu, Schatten auf, Giebel zu, Hubboden unten  
05:00 H.F. ZUSTAND: ADAM module und USA Aufzeichnung OK  
05:00 H.F. ZUSTAND: Ventilator EIN  
05:02 H.F. ÄNDERUNG: ExpFluss EIN  
05:07 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe CO2 für 4min  
05:30 H.F. ÄNDERUNG: LindeAnlage Befeuchtung SpülFluss EIN, 150m^3/h (PDCV701 65%, FCV401 7%)  
Feuchte-IK EIN  
06:20 H.F. ÄNDERUNG: Befeuchtung AUS, Feuchte-IK AUS bei RH 67% @ 22°C  
06:22 H.F. ÄNDERUNG: SpülFluss AUS, ExpFluss EIN  
06:30 H.F. ÄNDERUNG: Kammerdach AUF, Giebel AUF  
06:47 P.S. ÄNDERUNG: Start AMS-Messung, ca. 380 mL Fluss in das Instrument

07:30 F.R. ÄNDERUNG: Zugabe 23s Ozon für 50 ppb  
(Linde wird am 28. und 31.6. LN2 nachfüllen)  
09:30 F.R. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 24s CO 100% 1 SLM für 1500ppb 10s-1  
11:30 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 6ul Isopren  
13:30 H.F. ÄNDERUNG: GAS MISCHANLAGE: CH4 5.5 Air Liquide Zugabe 20 slm für 3.0 min  
für ca. 72 ppm  
(Laut MKS hat Methan einen Korrekturfaktor von 0.72)

15:30 F.R. ÄNDERUNG: Kammerdach zu  
16:43 F.R. ÄNDERUNG: Auspülen mit 200 m³/h (72,12)

# SAPHIR EXPERIMENTS

- **SaphirExperimente:** Isoprenoxidation mit OH
  - 05:00 UT Ausspülen aus, Zugabe CO2
  - 05:30 UT Befeuchtung
  - 06:30 UT Kammerdach auf
  - 07:30 UT Zugabe Ozon (FR)
  - 09:30 UT Zugabe CO (FR)
  - 11:30 UT Zugabe Isopren 7ul (HF)
  - 13:30 UT Zugabe CH4 (FR)
  - 15:30 UT Kammerdach zu (FR)
  - 16:30 UT Ende Experiment; Ausspülen (FR)

schedule

```
05:00 H.F. ZUSTAND: LindeAnlage: SpülFluss ein, ZwkFluss ein, P(IK)=37Pa, P(ZK)=20Pa
05:00 H.F. ZUSTAND: Mechanik: Dach zu, Schatten auf, Giebel zu, Hubboden unten
05:00 H.F. ZUSTAND: ADAM module und USA Aufzeichnung OK
05:00 H.F. ZUSTAND: Ventilator EIN
05:02 H.F. ÄNDERUNG: ExpFluss EIN
05:07 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe CO2 für 4min
05:30 H.F. ÄNDERUNG: LindeAnlage Befeuchtung SpülFluss EIN, 150m^3/h (PDCV701 65%, FCV401 7%)
Feuchte-IK EIN
06:20 H.F. ÄNDERUNG: Befeuchtung AUS, Feuchte-IK AUS bei RH 67% @ 22°C
06:22 H.F. ÄNDERUNG: SpülFluss AUS, ExpFluss EIN
06:30 H.F. ÄNDERUNG: Kammerdach AUF, Giebel AUF
06:47 P.S. ÄNDERUNG: Start AMS-Messung, ca. 380 mL Fluss in das Instrument

07:30 F.R. ÄNDERUNG: Zugabe 23s Ozon für 50 ppb
(Linde wird am 28. und 31.6. LN2 nachfüllen)
09:30 F.R. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 24s CO 100% 1 SLM für 1500ppb 10s-1
11:30 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 6ul Isopren
13:30 H.F. ÄNDERUNG: GAS MISCHANLAGE: CH4 5.5 Air Liquide Zugabe 20 slm für 3.0 min
für ca. 72 ppm
(Laut MKS hat Methan einen Korrekturfaktor von 0.72)

15:30 F.R. ÄNDERUNG: Kammerdach zu
16:43 F.R. ÄNDERUNG: Auspülen mit 200 m³/h (72,12)
```

addition of CO2  
humidification  
open roof  
addition of ozone

# SAPHIR EXPERIMENTS

- **SaphirExperimente:** Isoprenoxidation mit OH
  - 05:00 UT Ausspülen aus, Zugabe CO2
  - 05:30 UT Befeuchtung
  - 06:30 UT Kammerdach auf
  - 07:30 UT Zugabe Ozon (FR)
  - 09:30 UT Zugabe CO (FR)
  - 11:30 UT Zugabe Isopren 7ul (HF)
  - 13:30 UT Zugabe CH4 (FR)
  - 15:30 UT Kammerdach zu (FR)
  - 16:30 UT Ende Experiment; Ausspülen (FR)

schedule

```
05:00 H.F. ZUSTAND: LindeAnlage: SpülFluss ein, ZwkFluss ein, P(IK)=37Pa, P(ZK)=20Pa
05:00 H.F. ZUSTAND: Mechanik: Dach zu, Schatten auf, Giebel zu, Hubboden unten
05:00 H.F. ZUSTAND: ADAM module und USA Aufzeichnung OK
05:00 H.F. ZUSTAND: Ventilator EIN
05:02 H.F. ÄNDERUNG: ExpFluss EIN
05:07 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe CO2 für 4min
05:30 H.F. ÄNDERUNG: LindeAnlage Befeuchtung SpülFluss EIN, 150m^3/h (PDCV701 65%, FCV401 7%)
Feuchte-IK EIN
06:20 H.F. ÄNDERUNG: Befeuchtung AUS, Feuchte-IK AUS bei RH 67% @ 22°C
06:22 H.F. ÄNDERUNG: SpülFluss AUS, ExpFluss EIN
06:30 H.F. ÄNDERUNG: Kammerdach AUF, Giebel AUF
06:47 P.S. ÄNDERUNG: Start AMS-Messung, ca. 380 mL Fluss in das Instrument

07:30 F.R. ÄNDERUNG: Zugabe 23s Ozon für 50 ppb
(Linde wird am 28. und 31.6. LN2 nachfüllen)
09:30 F.R. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 24s CO 100% 1 SLM für 1500ppb 10s-1
11:30 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 6ul Isopren
13:30 H.F. ÄNDERUNG: GAS MISCHANLAGE: CH4 5.5 Air Liquide Zugabe 20 slm für 3.0 ml
für ca. 72 ppm
(Laut MKS hat Methan einen Korrekturfaktor von 0.72)

15:30 F.R. ÄNDERUNG: Kammerdach zu
16:43 F.R. ÄNDERUNG: Auspülen mit 200 m³/h (72,12)
```

addition of CO<sub>2</sub>

humidification

open roof

addition of ozone

addition of isoprene

# SAPHIR EXPERIMENTS

• **SaphirExperimente:** Isoprenoxidation mit OH

- 05:00 UT Ausspülen aus, Zugabe CO2
- 05:30 UT Befeuchtung
- 06:30 UT Kammerdach auf
- 07:30 UT Zugabe Ozon (FR)
- 09:30 UT Zugabe CO (FR)
- 11:30 UT Zugabe Isopren 7ul (HF)
- 13:30 UT Zugabe CH4 (FR)
- 15:30 UT Kammerdach zu (FR)
- 16:30 UT Ende Experiment; Ausspülen (FR)

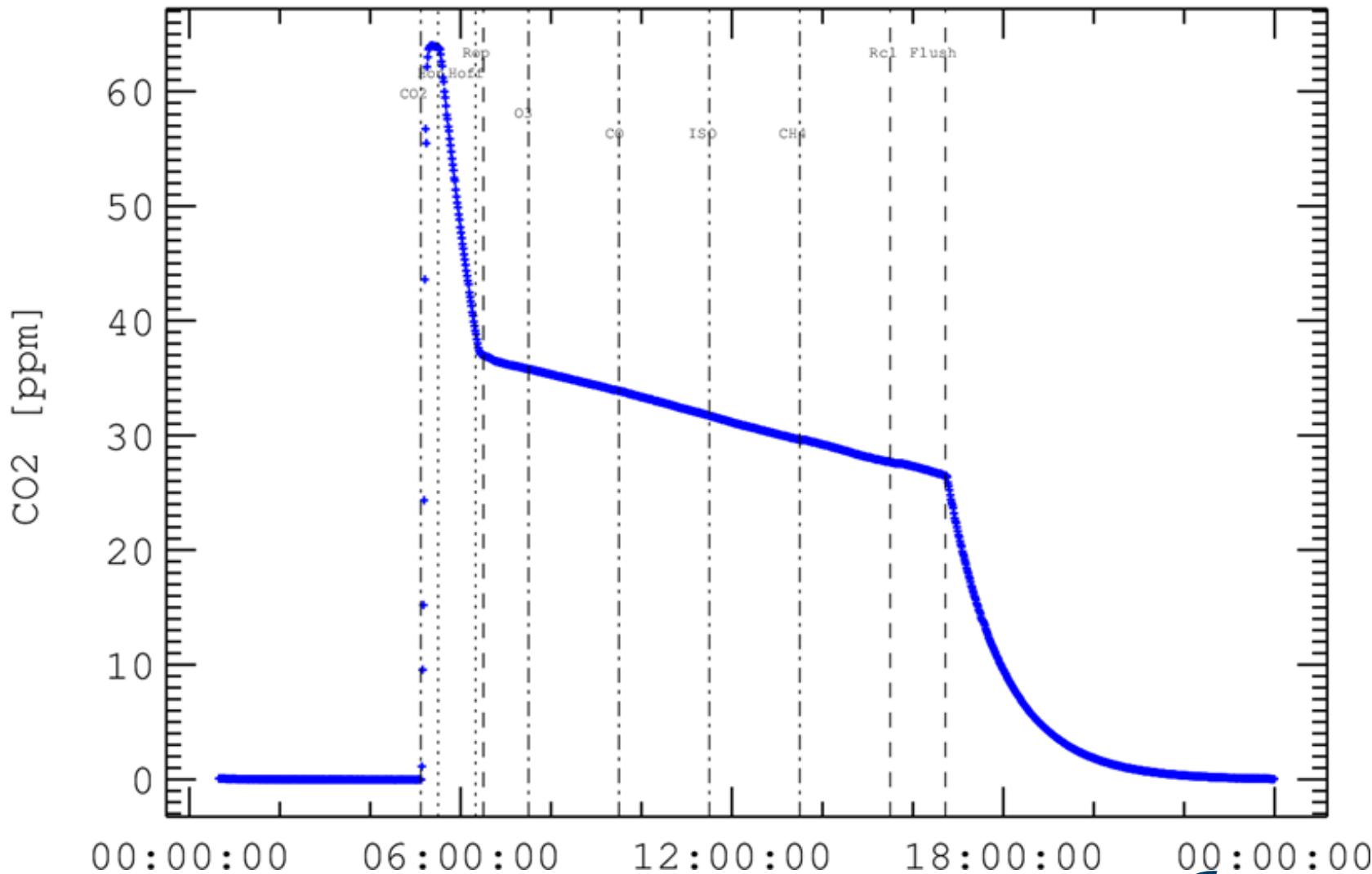
schedule

```
05:00 H.F. ZUSTAND: LindeAnlage: SpülFluss ein, ZwkFluss ein, P(IK)=37Pa, P(ZK)=20Pa
05:00 H.F. ZUSTAND: Mechanik: Dach zu, Schatten auf, Giebel zu, Hubboden unten
05:00 H.F. ZUSTAND: ADAM module und USA Aufzeichnung OK
05:00 H.F. ZUSTAND: Ventilator EIN
05:02 H.F. ÄNDERUNG: ExpFluss EIN
05:07 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe CO2 für 4min ← addition of CO2
05:30 H.F. ÄNDERUNG: LindeAnlage Befeuchtung SpülFluss EIN, 150m^3/h (PDCV701 65%, FCV401 7%) ← humidification
Feuchte-IK EIN
06:20 H.F. ÄNDERUNG: Befeuchtung AUS, Feuchte-IK AUS bei RH 67% @ 22°C
06:22 H.F. ÄNDERUNG: SpülFluss AUS, ExpFluss EIN ← open roof
06:30 H.F. ÄNDERUNG: Kammerdach AUF, Giebel AUF ←
06:47 P.S. ÄNDERUNG: Start AMS-Messung, ca. 380 mL Fluss in das Instrument

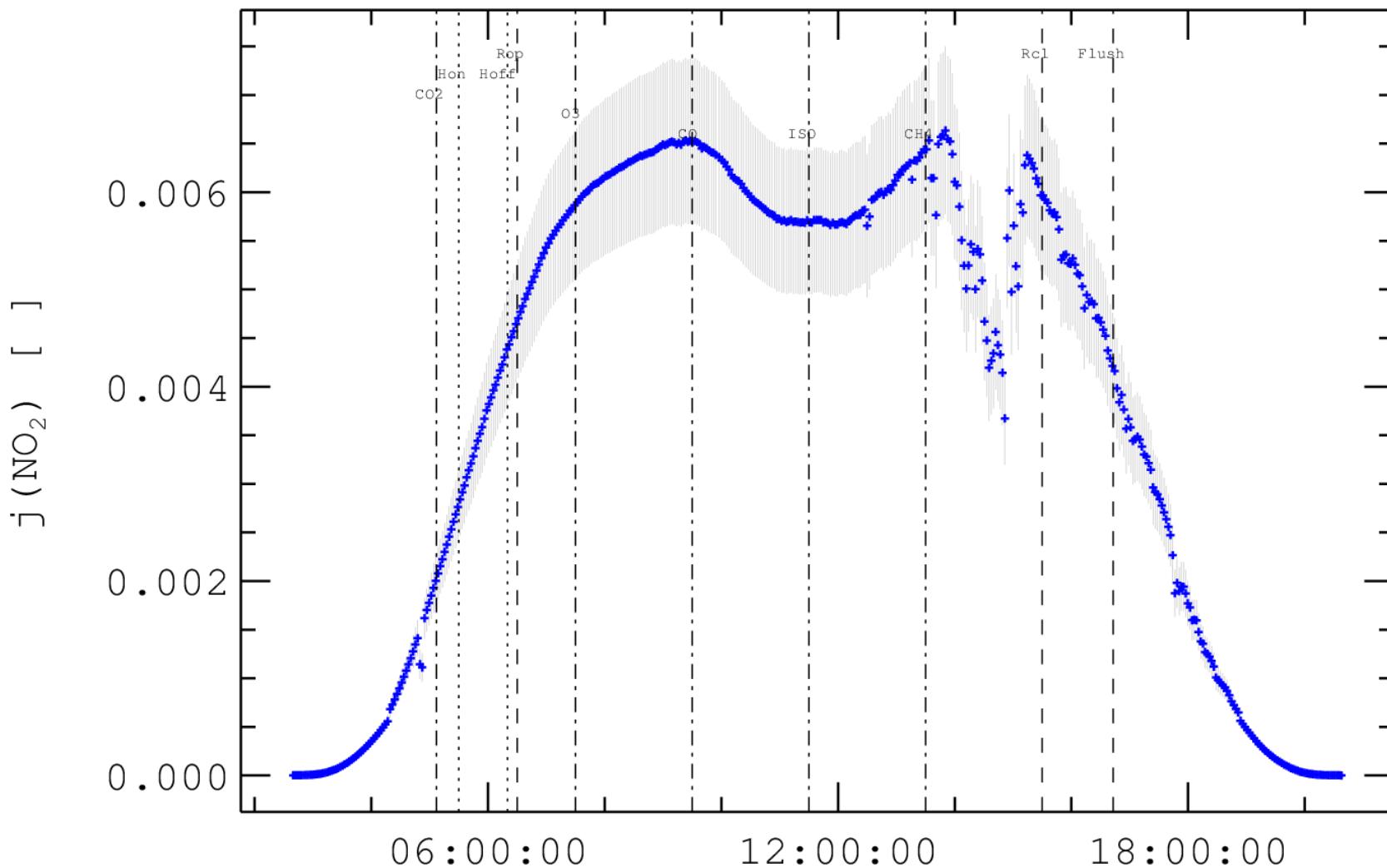
07:30 F.R. ÄNDERUNG: Zugabe 23s Ozon für 50 ppb ← addition of ozone
(Linde wird am 28. und 31.6. LN2 nachfüllen)
09:30 F.R. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 24s CO 100% 1 SLM für 1500ppb 10s-1
11:30 H.F. ÄNDERUNG: Gasmischanlage, Zugabe 6ul Isopren ← addition of isoprene
13:30 H.F. ÄNDERUNG: GAS MISCHANLAGE: CH4 5.5 Air Liquide Zugabe 20 slm für 3.0 ml
für ca. 72 ppm
(Laut MKS hat Methan einen Korrekturfaktor von 0.72)

15:30 F.R. ÄNDERUNG: Kammerdach zu ← close roof
16:43 F.R. ÄNDERUNG: Auspülen mit 200 m³/h (72,12)
```

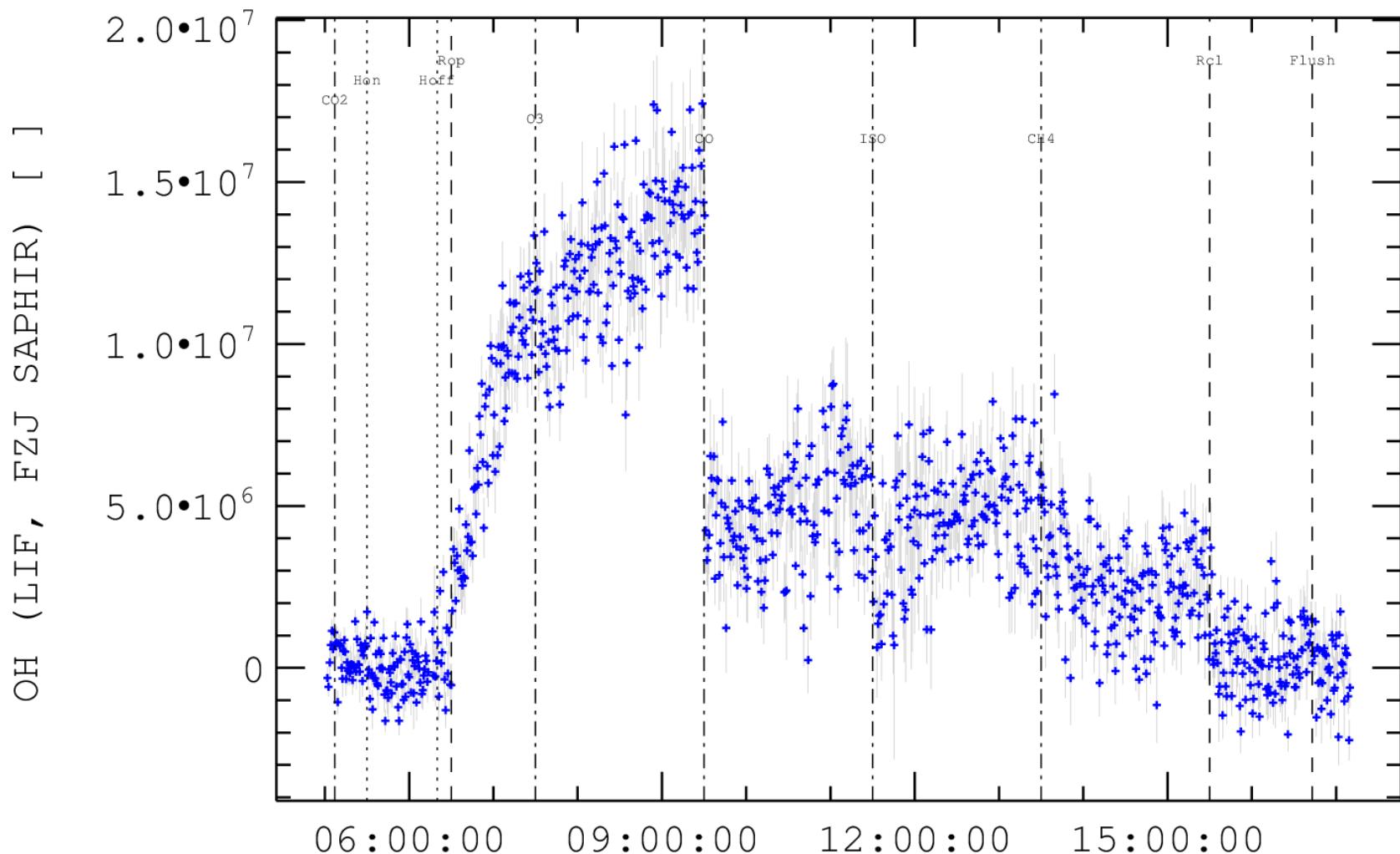
# OBSERVATIONS IN SAPHIR



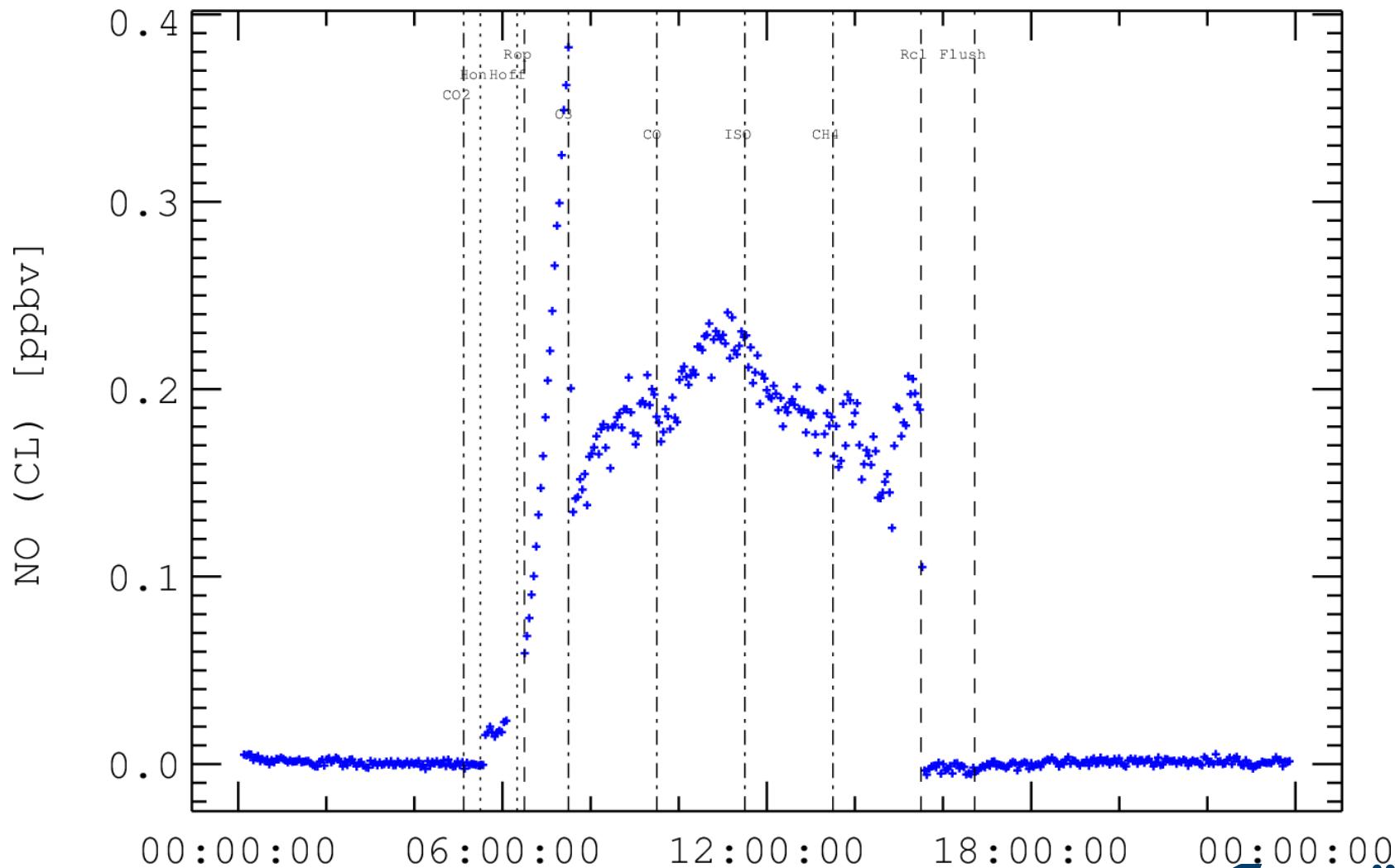
# OBSERVATIONS IN SAPHIR



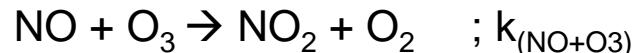
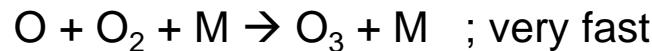
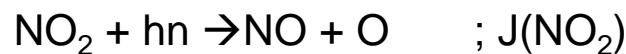
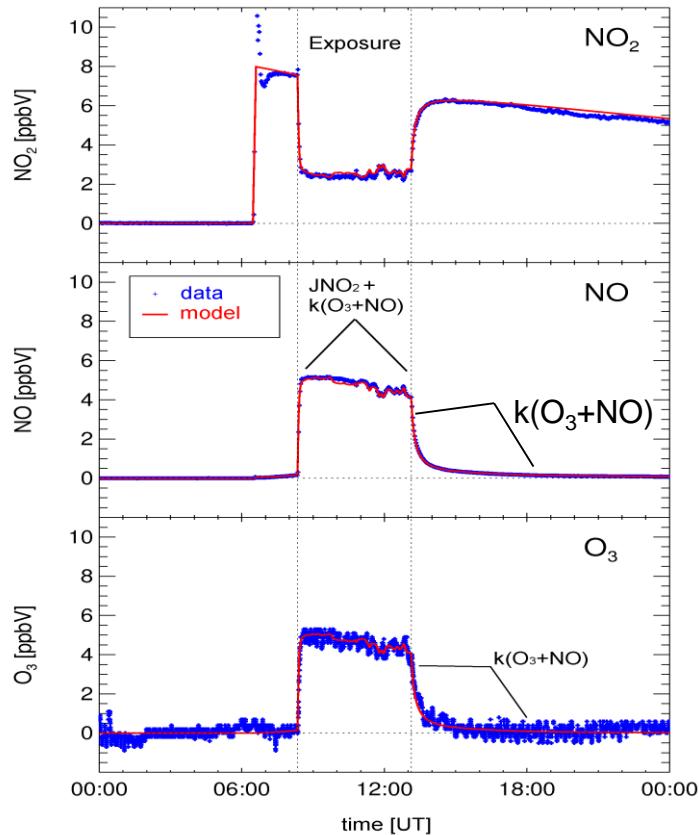
# OBSERVATIONS IN SAPHIR



# OBSERVATIONS IN SAPHIR



# ANALYSIS OF A SIMPLE NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> CHEMISTRY EXPERIMENT



- $k_{(\text{NO}+\text{O}3)} = 1.88 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$   
JPL1997:  $1.82 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$   
JPL2000:  $1.96 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- $\text{J}(\text{NO}_2) \pm 5\%$  (transfer-factor for spectralradiometer data)

# CONCEPT OF THE WORKSHOP

- You define boundary conditions for SAPHIR experiments.
- You send an **EASY** script and a **ENZ** file to the simulation server.
- The **server simulates SAPHIR observations and model output** of a simplified photochemical model.
- You compare the model to the observations and adjust the model accordingly.

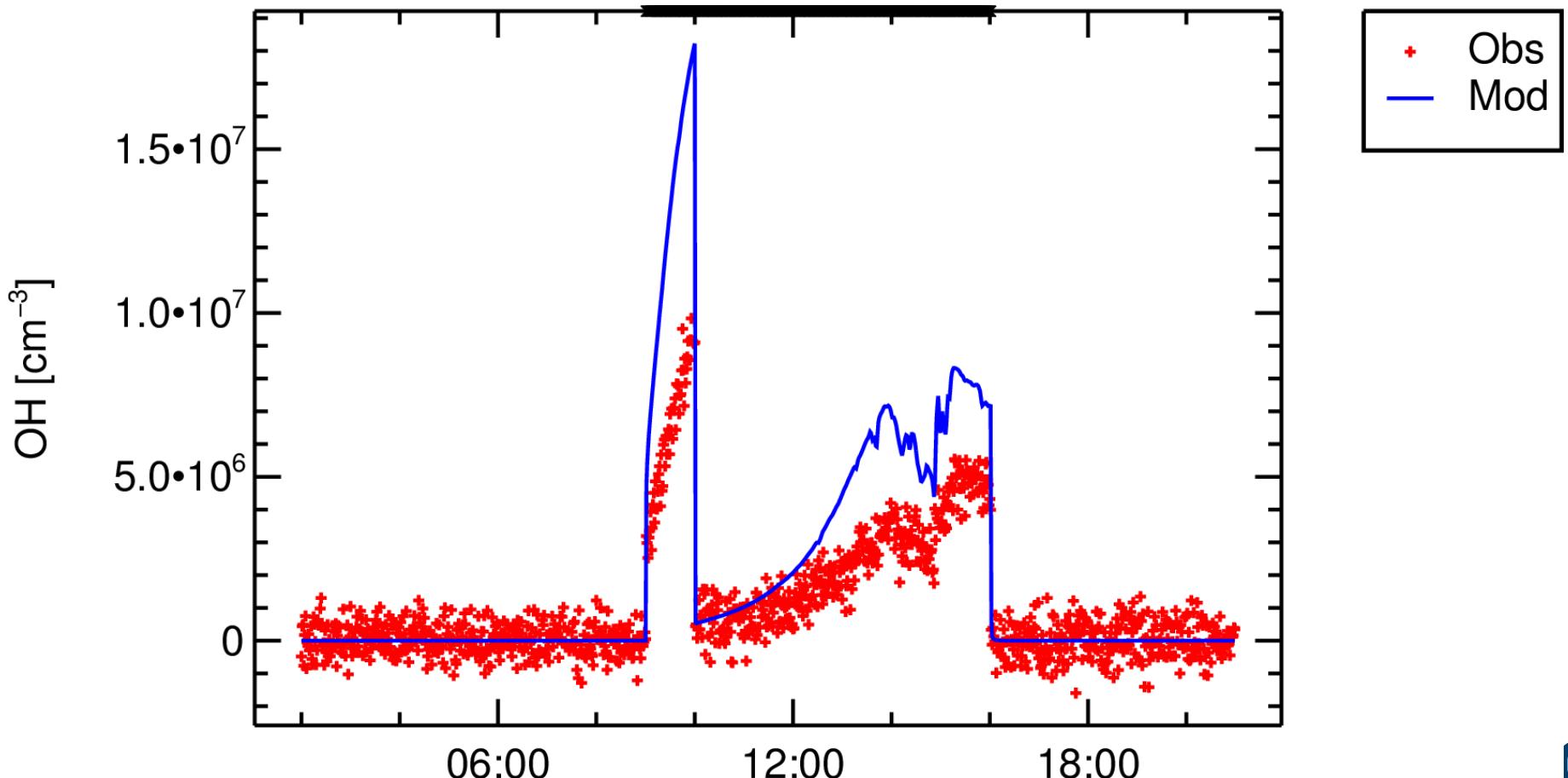
# CONCEPT OF THE WORKSHOP

- The **EASY** script contains the chemical mechanism
- The **ENZ** file contains all time dependent parameters, for example solar radiation data or points in time for the injection of species into SAPHIR

# CONCEPT OF THE WORKSHOP

- The simulation server solves the ODEs derived from the chemical mechanism using a GEAR algorithm.
- The simulated observations contain **realistic experimental noise**, no bias or other problems.
- The simulated observations are derived from a chemical **mechanism which is different** from your version

# CONCEPT OF THE WORKSHOP



# CONCEPT OF THE WORKSHOP

- You may change the parameters of the chemical model.
- You decide which substance is injected at which point in time.
- You optimize the design of an experiment so that you can optimize the performance of the model.

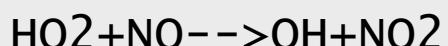
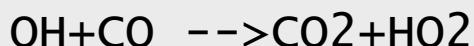
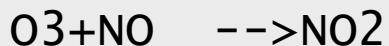
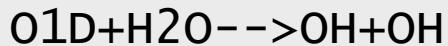
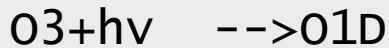
# EASY SCRIPT: DECLARATIONS

```
CONST=FUNCTION[%1]
DENSITY=FUNCTION[%1/(%2*1.379E-19)]

T =CONST(298)
P =CONST(1013.)
M =DENSITY(P,T)

FILES[ENZ]      = k_input.enz
FACS[HMAX]      = 30
FACS[OUTSTEP]= 60
```

# EASY SCRIPT: INORGANIC CHEMISTRY



# EASY SCRIPT: ORGANIC CHEMISTRY

```
OH+VOC -->RO2  
RO2+NO -->HO2+NO2+oVOC+HCHO  
oVOC+OH-->RO2  
RO2+HO2-->ROOH  
RO2+RO2-->HO2+HCHO+oVOC  
HCHO+OH-->CO+HO2
```

```
HCHO+hv -->H2+CO  
HCHO+hv -->HO2+HO2+CO
```

;(20 reactions, 18 species)

# EASY SCRIPT: RATE PARAMETER DECLARATIONS

```
;reactions, k-values in s^-1 cm^3  
.  
.k[O1D+H2O-->OH+OH] = CONST(2.2e-10)  
k[O1D+M -->] = CONST(2.6e-11)  
k[O3+NO -->NO2] = CONST(1.8e-14)  
k[OH+NO -->HONO] = CONST(5e-12)  
.br/.  
;  
; You may change rate constants, for example  
; k[O3+NO -->NO2] = CONST(1.3*1.8e-14)c
```

# EASY SCRIPT: RATE PARAMETER DECLARATIONS

```
;injection of tracers
Q1-->H2O
Q2-->CO
Q3-->O3

k[Q1-->H2O]=CONST(0.01*M/(60))
k[Q2-->CO ]=CONST(100e-9*M/(60))
k[Q3-->O3 ]=CONST(50e-9*M/(60))

Q1=input(Q1)
Q2=input(Q2)
Q3=input(Q3)

; You may change the amount injected, e.g.
; k[Q3-->O3 ]=CONST(75e-9*M/(60))
```

# EASY SCRIPT: TRACER „INJECTIONS“

```
;injection of tracers
Q1-->H2O
Q2-->CO
Q3-->O3

k[Q1-->H2O]=CONST(0.01*M/(60))
k[Q2-->CO ]=CONST(100e-9*M/(60))
k[Q3-->O3 ]=CONST(50e-9*M/(60))

Q1=input(Q1)
Q2=input(Q2)
Q3=input(Q3)

; You may change the amount injected, e.g.
; k[Q3-->O3 ]=CONST(75e-9*M/(60))
```

# EASY SCRIPT: PHOTOLYSIS RATE PARAMETERS

```
;Photolysis reactions, J-values in s^(-1)

hv_in                      = input(HV)
initial[roof]               = CONST(0)
hv_in-->roof
k[hv_in-->roof]            = CONST(1/(60))
hv                          = CONST(roof)

; You may open the roof by placing 1 into
; column 4 (HV) of the ENZ file
; at a specific point in time

; You may close the roof by placing -1 into
; column 4 (HV) of the ENZ file
; at a later point in time
```

# EASY SCRIPT: PHOTOLYSIS RATE PARAMETERS

```
;Photolysis reactions, J-values in s^(-1)

jno2_in          = input(JNO2)
jno2             = CONST(jno2_in)
k[NO2+hv -->O3+NO] = CONST(jno2)
k[O3+hv -->O1D]   = CONST(jno2/350)
k[HONO+hv --> OH+NO] = CONST(jno2/6)
k[HCHO+hv --> H2+CO] = CONST(jno2/280)
k[HCHO+hv --> HO2+HO2+CO] = CONST(jno2/350)

; You may change photolysis rates, for example
; jno2 = CONST(1.3*jno2_in)
```

# EASY SCRIPT: DILUTION BY REFILLING LEAKAGES

```
;dilution of tracers
O3 + DIL -->
OH + DIL -->

k[O3 + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
k[OH + DIL --> ] =CONST(DILUTE)

VK      = CONST(270.)
FL_in   = input(Flow)
FL      = CONST(FL_in*1)
DIL     = CONST(1.)
DILUTE = CONST(FL/(VK*3600.))

; You may change the dilution, e.g.
; FL = CONST(FL_in*1.3)
```

# EASY SCRIPT: SPECIFIC SAPHIR REACTIONS

```
;background reactivity in CO equivalents
```



$$k[\text{OH} + \text{X} \rightarrow \text{HO}_2] = \text{CONST}(2.4e-13)$$

$$X = \text{CONST}(200e-9 * M)$$

```
;background HONO generation
```



$$k[h\nu \rightarrow \text{HONO}] = \text{CONST}(j_{\text{NO}_2} * 3e8)$$

```
; You may change both processes, e.g.
```

$$; X = \text{CONST}(150e-9 * M)$$

$$; k[h\nu \rightarrow \text{HONO}] = \text{CONST}(j_{\text{NO}_2} * 3e8 * 1.3)$$

# ENZ FILE: TIME DEPENDENT PARAMETERS

```
COLUMN 1=TIME / SEC SINCE 1.1.2000 00:00:00
COLUMN 2=jNO2
COLUMN 3=F1ow
COLUMN 4=HV
COLUMN 5=Q1
COLUMN 6=Q2
COLUMN 7=Q3
COLUMN 8=Q4
COLUMN 9=Q5
COLUMN 10=Q6
NUMBER OF COLUMNS=10
&&&&&&&&&&&&&&&&&&&
7200, 0.0000000, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0
7260, 0.0000000, 6, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0
7320, 0.0000000, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0
7380, 0.0000000, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0
```

You may change points in time  
for actions, e.g. injection times or roof opening

# ENZ FILE: TIME DEPENDENT PARAMETERS

```
COLUMN 1=TIME / SEC SINCE 1.1.2000 00:00:00
COLUMN 2=jNO2
COLUMN 3=F1ow
COLUMN 4=HV
COLUMN 5=Q1
COLUMN 6=Q2
COLUMN 7=Q3
COLUMN 8=Q4
COLUMN 9=Q5
COLUMN 10=Q6
NUMBER OF COLUMNS=10
&&&&&&&&&&&&&&&&&&
7200, 0.0000000, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0
7260, 0.0000000, 6, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0
7320, 0.0000000, 6, -1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0
7380, 0.0000000, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0
```

You may change points in time  
for actions, e.g. injection times or roof opening

# GUIDELINE

- determine the dilution scaling
- determine  $j\text{NO}_2$
- determine the HONO source strength
- determine the background species X

# GUIDELINE

- How much ozone is produced per molecule CO converted to CO<sub>2</sub>?
- How much ozone is produced per molecule VOC converted to oVOC?
- How depends ozone production on the concentration of NO?

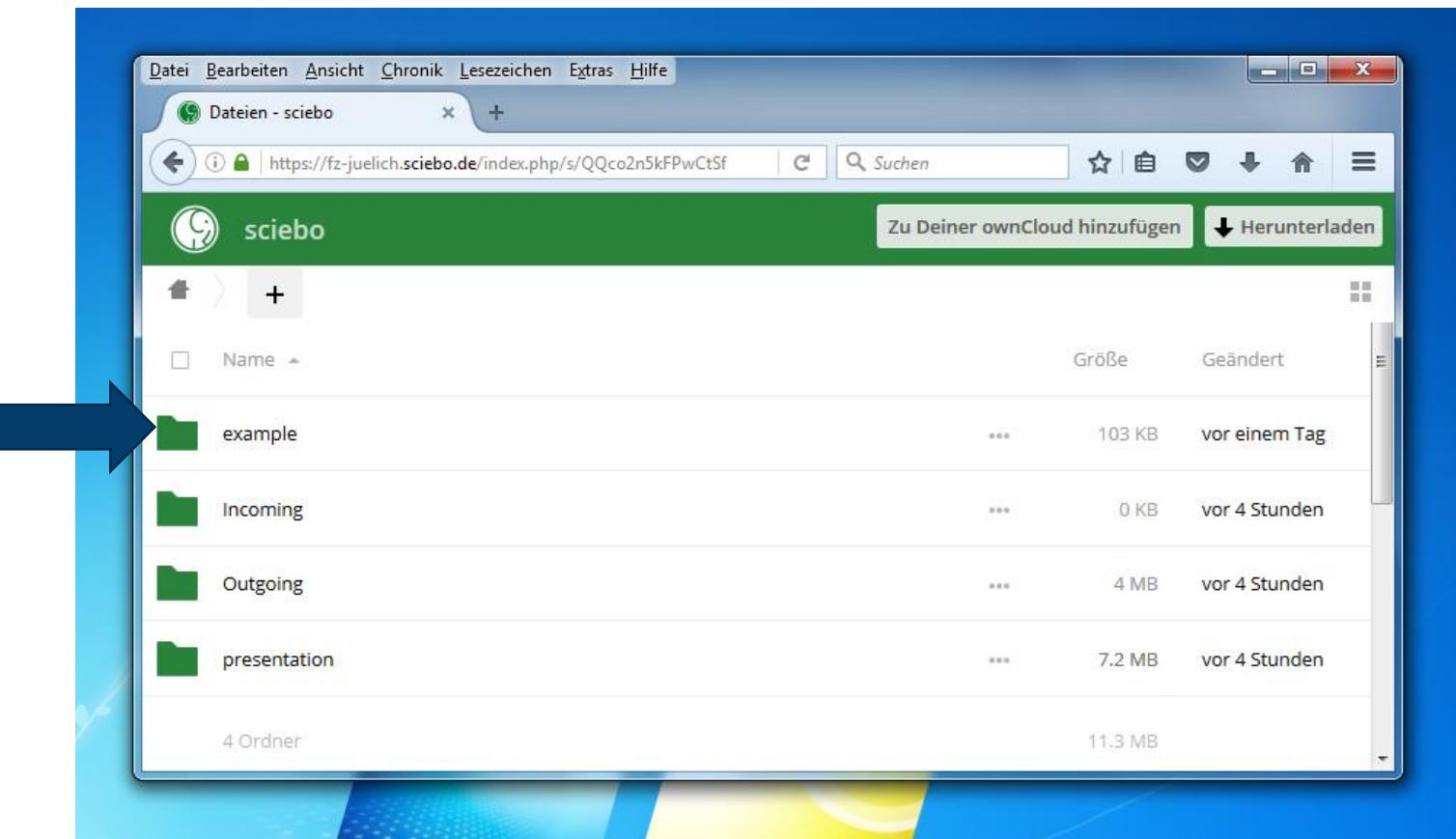
# HOW TO USE THE SERVER

- connect to the DROPBOX link send to you

<https://fz-juelich.sciebo.de/s/UTKzBTMDXfg0ksd>

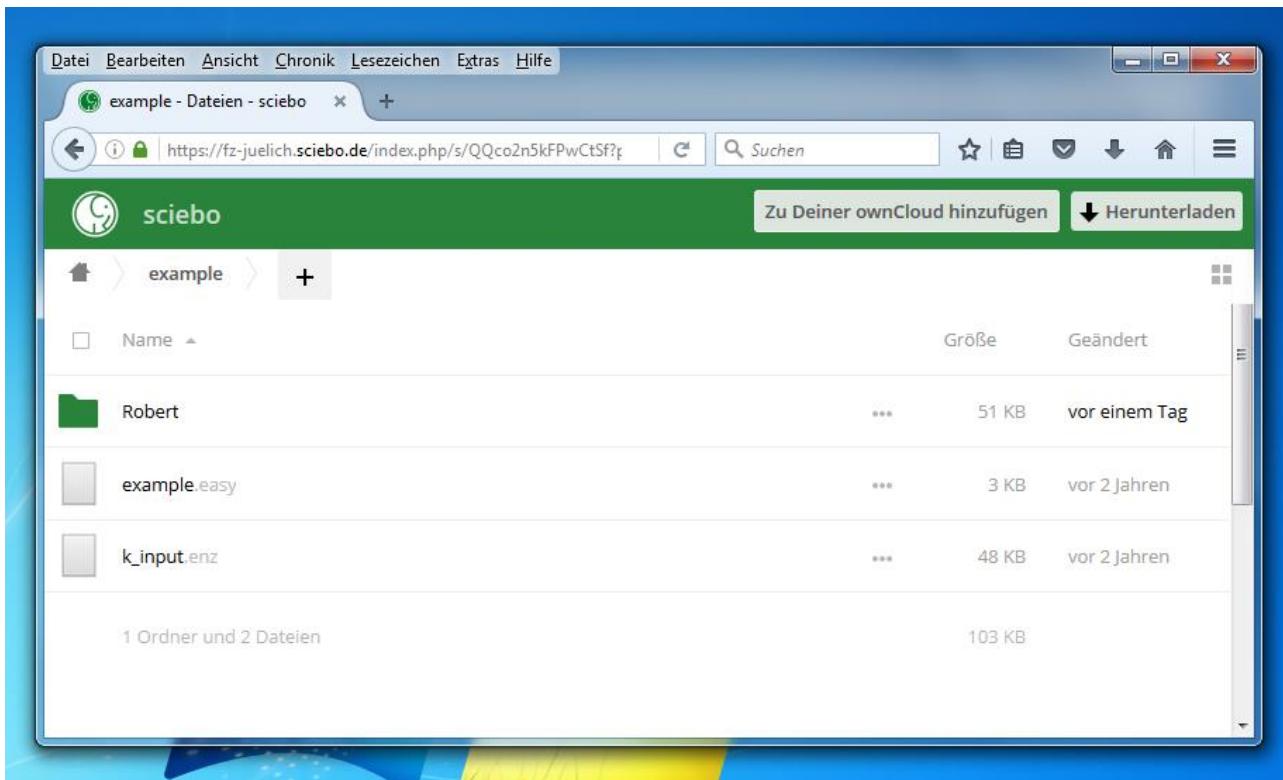
# HOW TO USE THE SERVER

- example EASY- and ENZ-files are in “example”



# HOW TO USE THE SERVER

- example EASY- and ENZ-files are in “example”

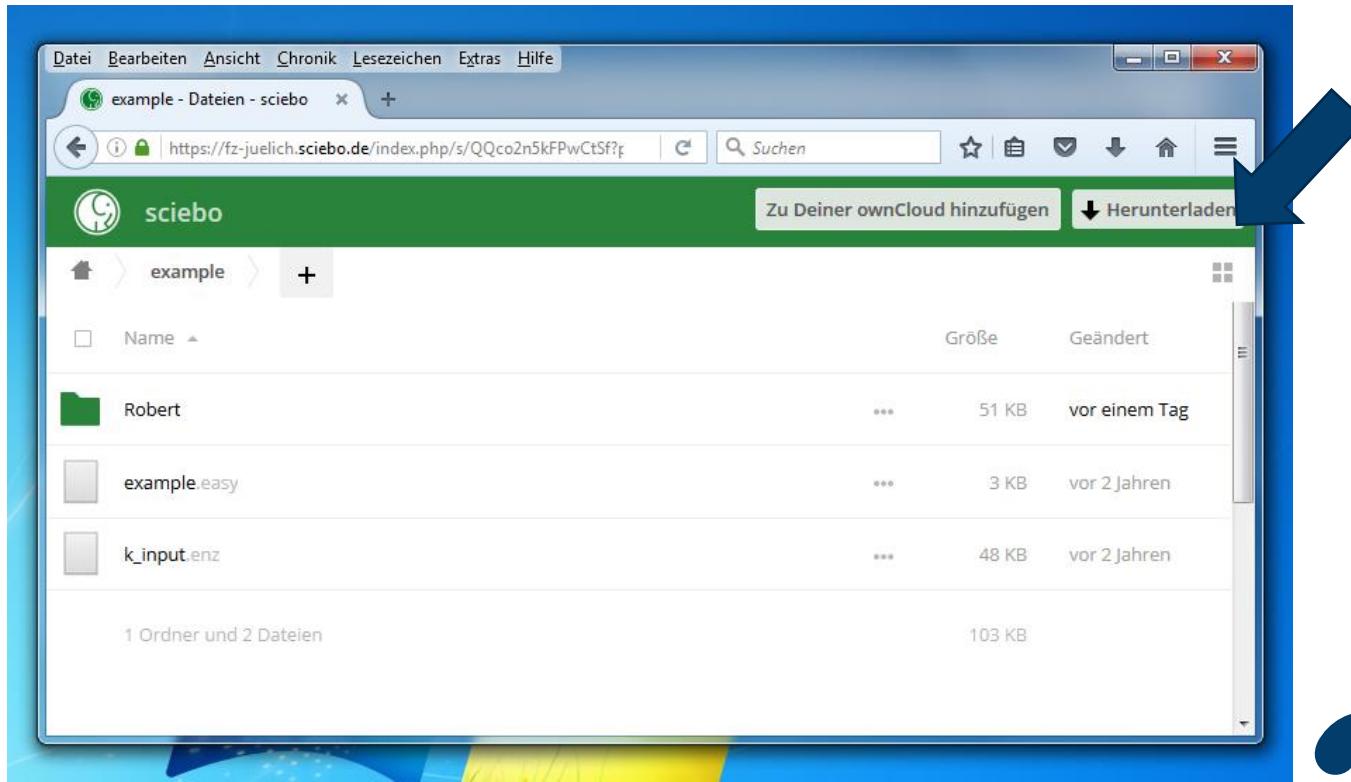


# HOW TO USE THE SERVER

- set up a subdirectory with your name or initial and a label for the test scenario on your C-drive, for example in C:\temp\EASY\Franz.JNO2

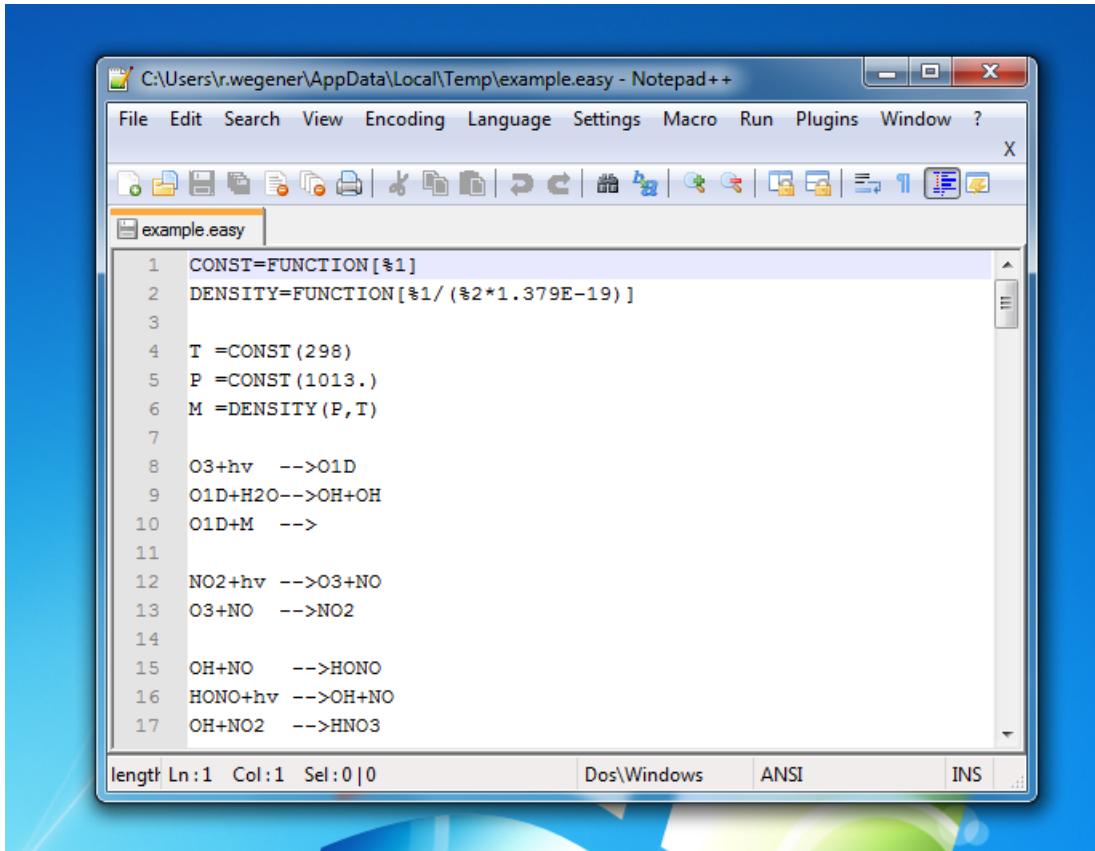
# HOW TO USE THE SERVER

- download the example EASY- and ENZ-files into your subdirectory



# HOW TO USE THE SERVER

- edit the EASY- and ENZ-files to define a SAPHIR experiment

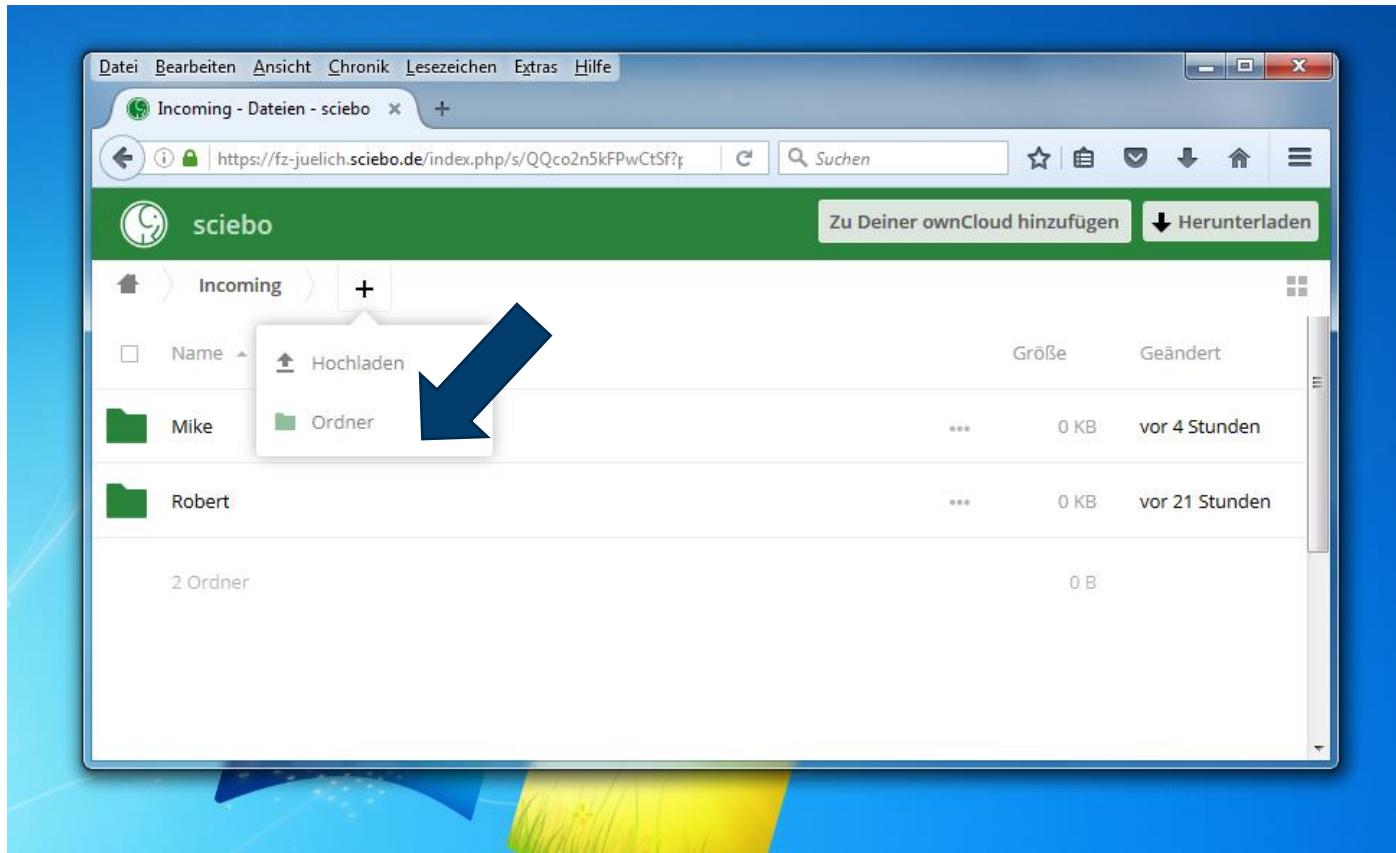


The screenshot shows a Notepad++ window titled "example.easy". The file contains a series of chemical reaction definitions, each starting with a line number and followed by a reaction string. The reactions include the definition of constants (CONST), density (DENSITY), and various chemical species (O3, O1D, NO, OH, HONO, HNO3) and their interactions under different conditions (hv, temperature).

```
1 CONST=FUNCTION[%1]
2 DENSITY=FUNCTION[%1/ (%2*1.379E-19)]
3
4 T =CONST(298)
5 P =CONST(1013.)
6 M =DENSITY(P,T)
7
8 O3+hv -->O1D
9 O1D+H2O-->OH+OH
10 O1D+M -->
11
12 NO2+hv -->O3+NO
13 O3+NO -->NO2
14
15 OH+NO -->HONO
16 HONO+hv -->OH+NO
17 OH+NO2 -->HNO3
```

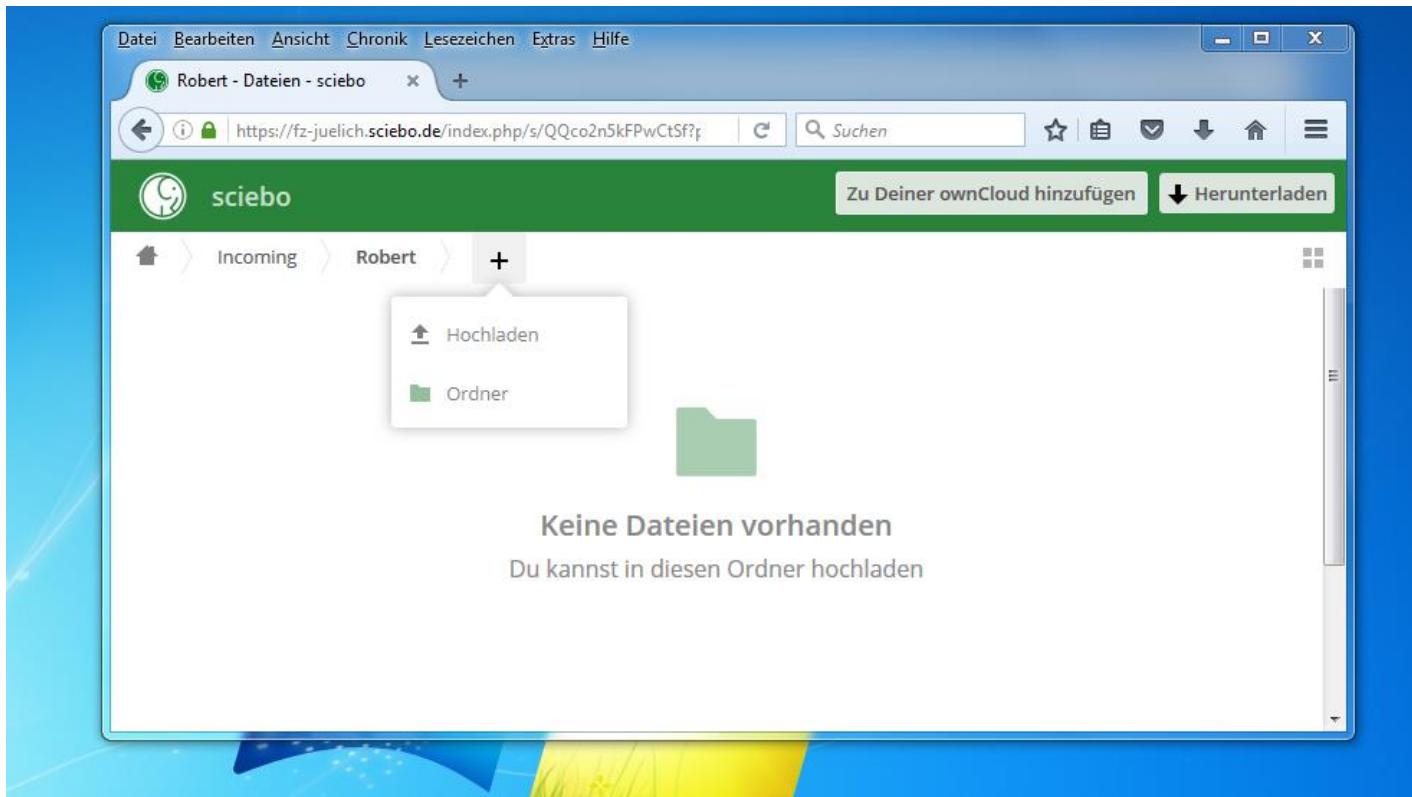
# HOW TO USE THE SERVER

- Create a new subfolder **within the Incoming folder**



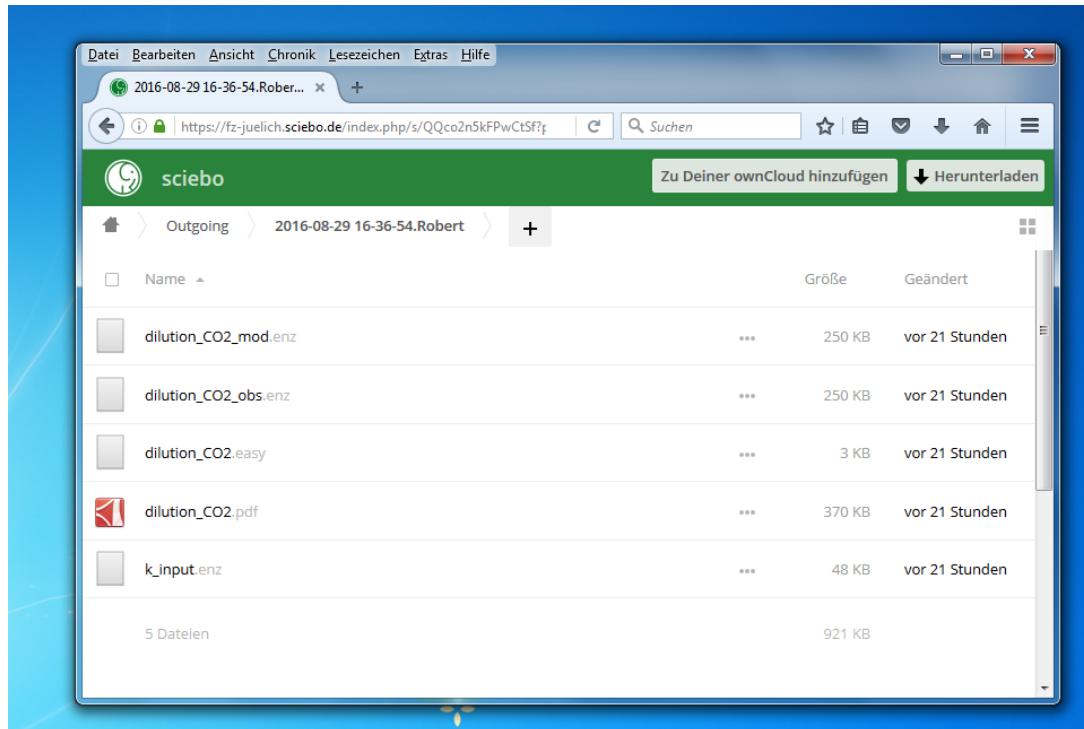
# HOW TO USE THE SERVER

- upload your modified .easy and .enz file into your subdirectory in “incoming” at the DROPBOX

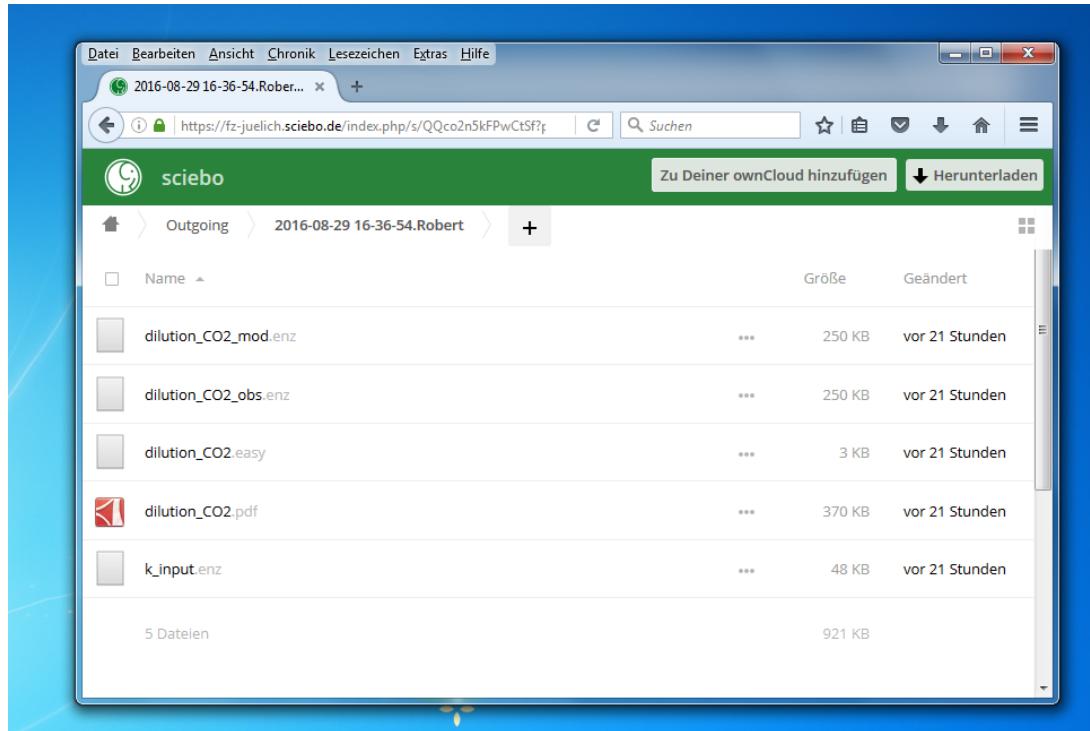


# HOW TO USE THE SERVER

- download your results from “outgoing” at the DROPBOX to your local drive, for example to C:\temp\EASY\



# HOW TO USE THE SERVER

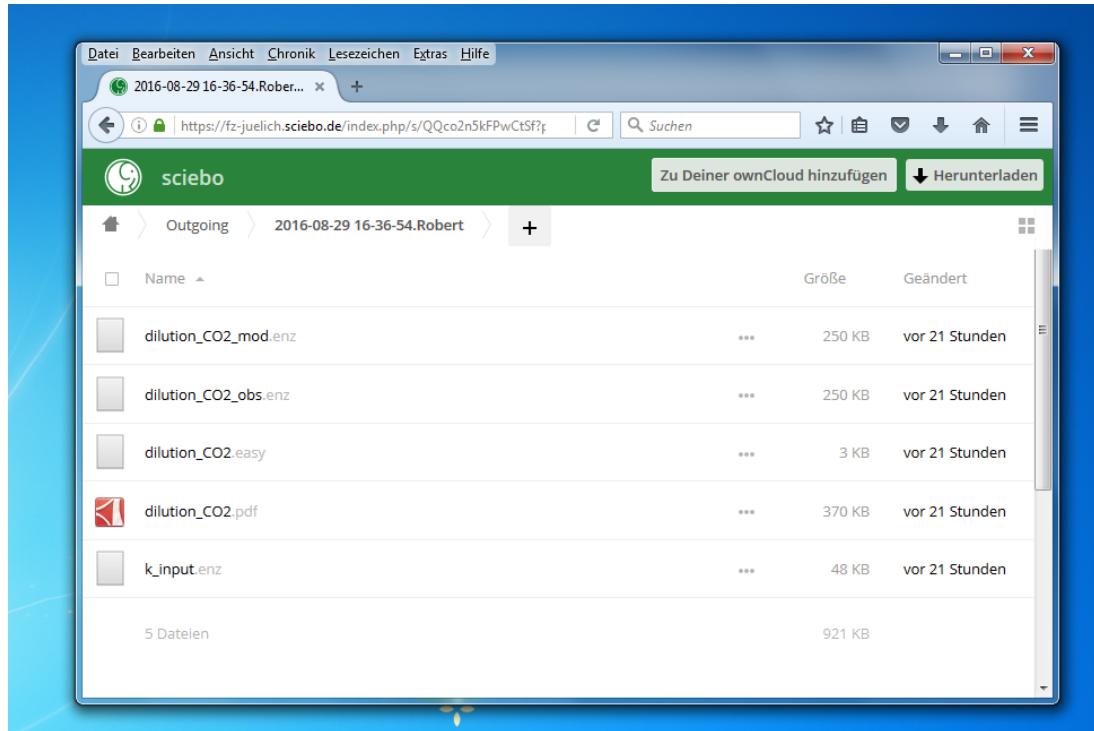


You will find:

- Your input data
- Your results in text files
- Your results plotted

# HOW TO USE THE SERVER

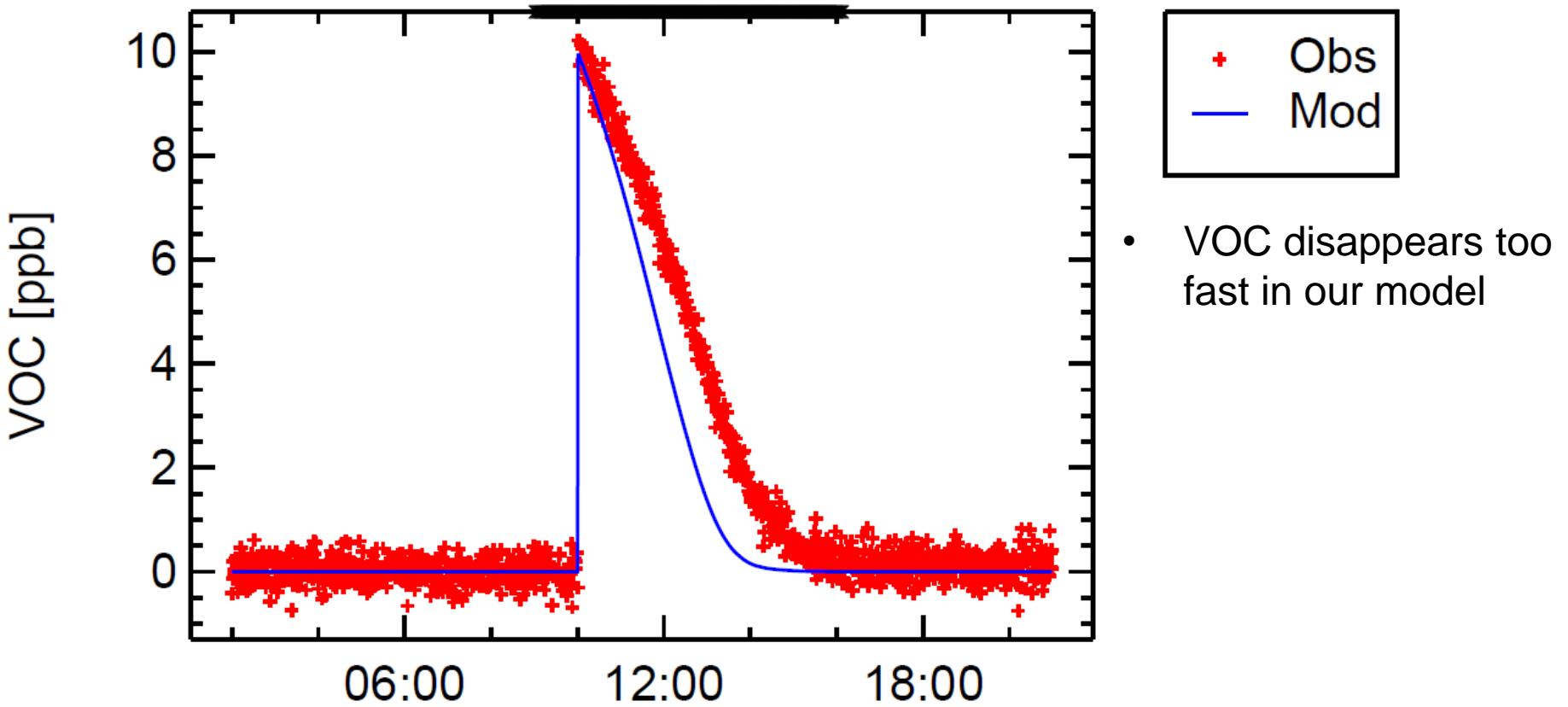
- The name of the EASY-File can be changed.
- The name k\_input.enz must not be changed



You will find:

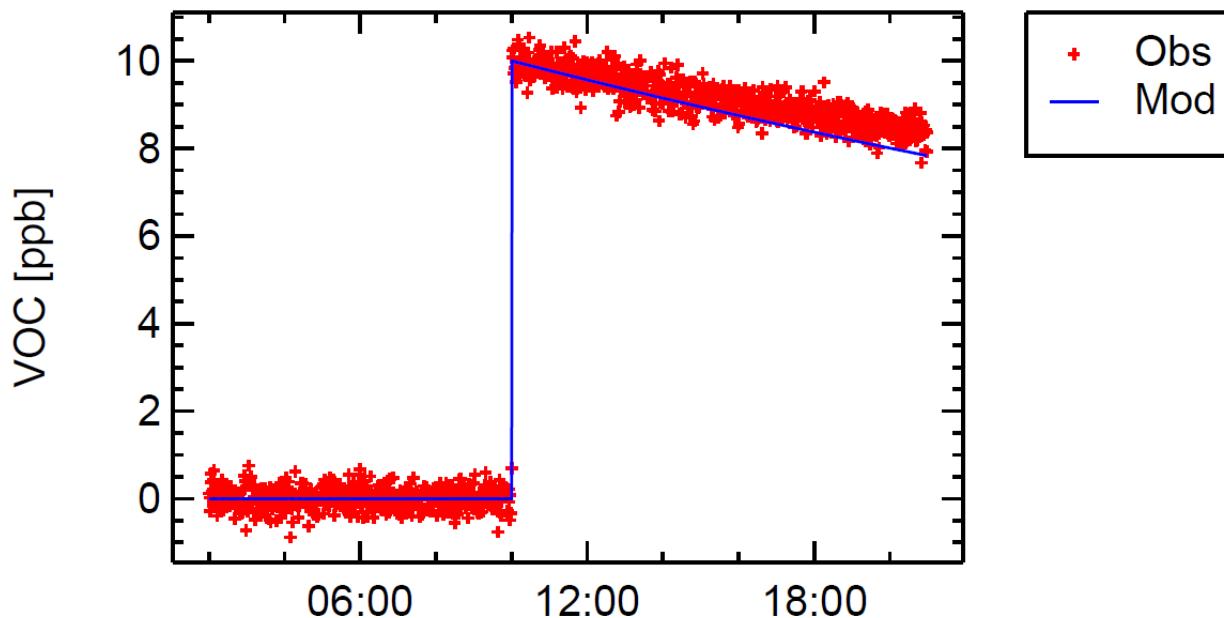
- Your input data
- Your results in text files
- Your results plotted

# RUN THE ORIGINAL MODEL



# SWITCH OFF THE LIGHT

Replace 1 and -1 in Column 4 in .enz



# DETERMINE THE DILUTION FLOW

- Injection of a tracer X with **no other loss terms**
- And no production terms
- What is a suitable tracer ?
- Which chamber conditions ?

$$\frac{d[X(t)]}{dt} = -\frac{F_e}{V} \cdot [X(t)]$$

$$[X(t)] = [X(0)] \cdot \exp^{-\frac{F_e}{V} \cdot t}$$

# DETERMINE THE DILUTION FLOW

- No ozone injection, Roof closed.
- Increase VOC concentration by factor of 10
- Monitor CO<sub>2</sub> and VOC
- Choose the flow which fits best.

# DETERMINE THE DILUTION FLOW

- No ozone injection, Roof closed.

```
224 19860, 0.0043579, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0  
225 19920, 0.0044098, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0  
226 19980, 0.0044613, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0  
227 20040, 0.0045100, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1  
228 20100, 0.0045566, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0  
229 20160, 0.0046066, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0  
230 20220, 0.0046638, 6, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0  
231 20280. 0.0047205. 6. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0
```

- Increase VOC concentration by factor of 100

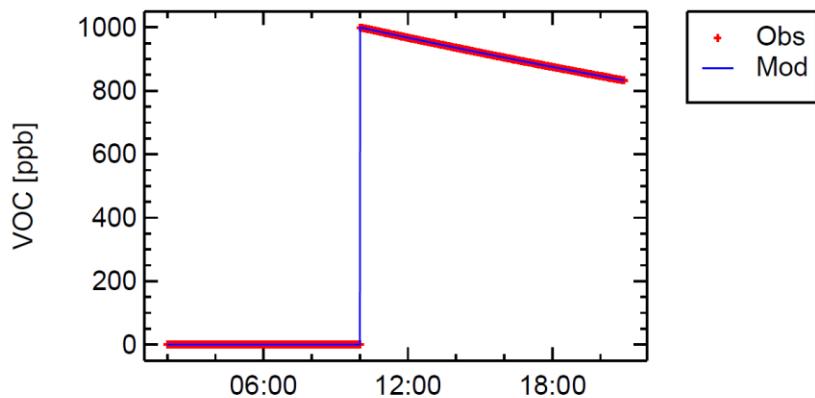
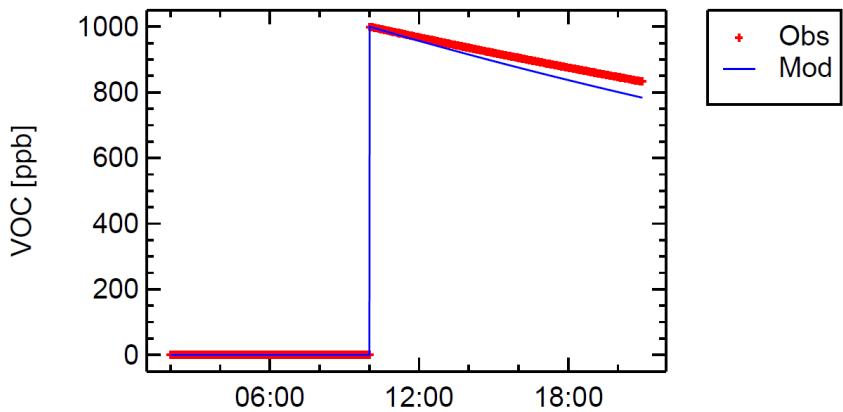
```
70 VOC--->VOC  
71 Q6-->CO2  
72 k[Q1-->H2O]=CONST(0.01*M/(60))  
73 k[Q2-->CO ]=CONST(100e-9*M/(60))  
74 k[Q3-->O3 ]=CONST(50e-9*M/(60))  
75 k[Q4-->NO2]=CONST(1e-9*M/(60))  
76 k[Q5-->VOC]=CONST(1000e-9*M/(60))  
77 k[Q6-->CO2]=CONST(20e-6*M/(60))  
78 Q1=input(Q1)  
79 Q2=input(Q2)
```

# DETERMINE THE DILUTION FLOW

- Choose the flow which fits best.

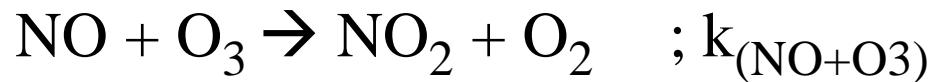
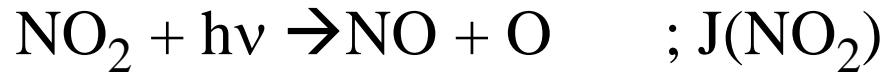
```
103 H2 + DIL -->
104 k[O3 + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
105 k[OH + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
106 k[O1D + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
107 k[H2O + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
108 k[NO + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
109 k[NO2 + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
110 k[HONO+ DIL --> ] =CONST(DILUTE)
111 k[HNO3+ DIL --> ] =CONST(DILUTE)
112 k[CO + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
113 k[CO2 + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
114 k[HO2 + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
115 k[H2O2+ DIL --> ] =CONST(DILUTE)
116 k[VOC + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
117 k[oVOC + DIL--> ] =CONST(DILUTE)
118 k[RO2 + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
119 k[HCHO+ DIL --> ] =CONST(DILUTE)
120 k[ROOH+ DIL --> ] =CONST(DILUTE)
121 k[H2 + DIL --> ] =CONST(DILUTE)
122 VK = CONST(270.)
123 FL_in = input(Flow)
124 FL = CONST(FL_in*1.0)
125 DIL = CONST(1.)
126 DILUTE = CONST(FL/(VK*3600.))
127
```

# DETERMINE THE DILUTION FLOW



# DETERMINE J<sub>NO2</sub>

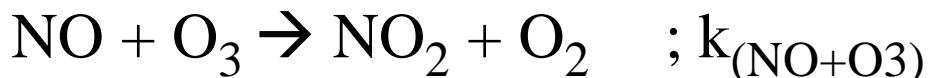
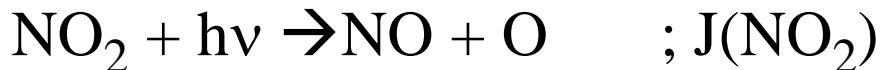
- Add NO<sub>2</sub> at high concentration
- Open chamber



```
;injection of tracers
Q1-->H2O
Q2-->CO
Q3-->O3
Q4-->NO2
Q5-->VOC
Q6-->CO2
k[Q1-->H2O]=CONST(0.01*M/(60))
k[Q2-->CO ]=CONST(100e-9*M/(60))
k[Q3-->O3 ]=CONST(50e-9*M/(60))
k[Q4-->NO2]=CONST(100e-9*M/(60))
k[Q5-->VOC]=CONST(1000e-9*M/(60))
k[Q6-->CO2]=CONST(20e-6*M/(60))
Q1=input(Q1)
Q2=input(Q2)
Q3=input(Q3)
Q4=input(Q4)
Q5=input(Q5)
Q6=input(Q6)
```

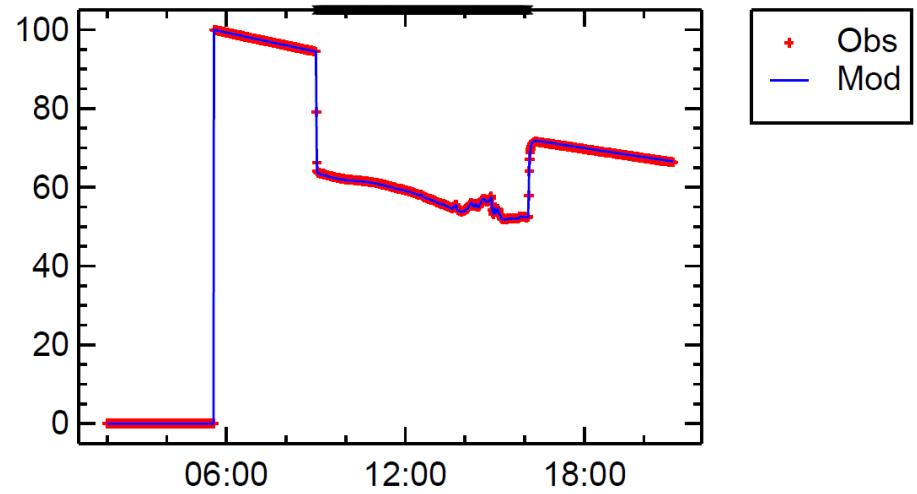
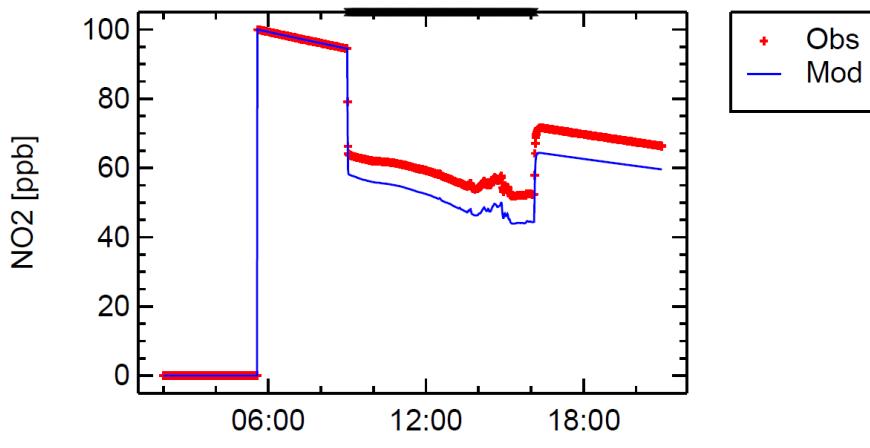
# DETERMINE J<sub>NO2</sub>

- Add NO<sub>2</sub> at high concentration
- Open chamber

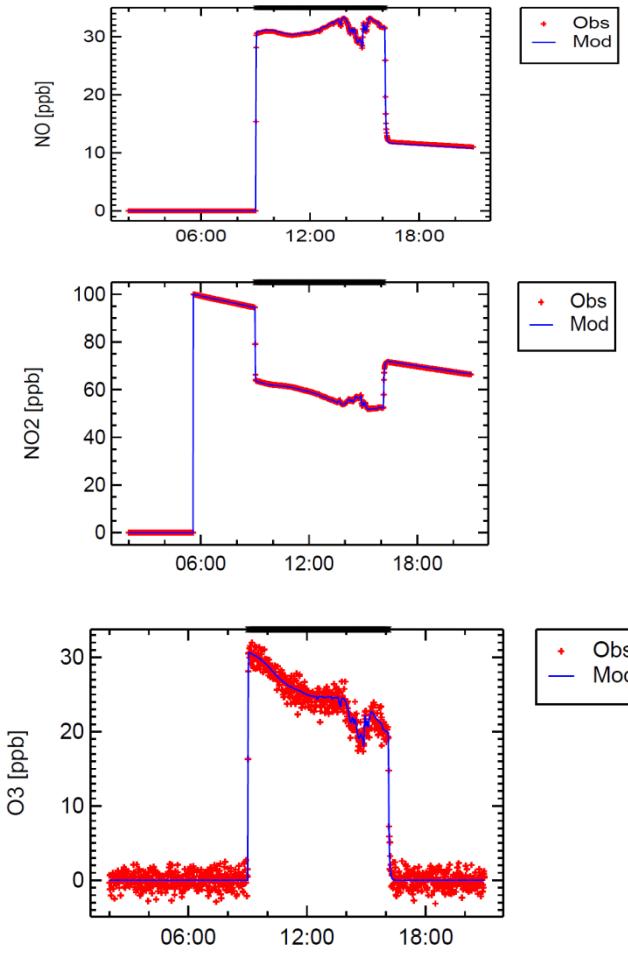
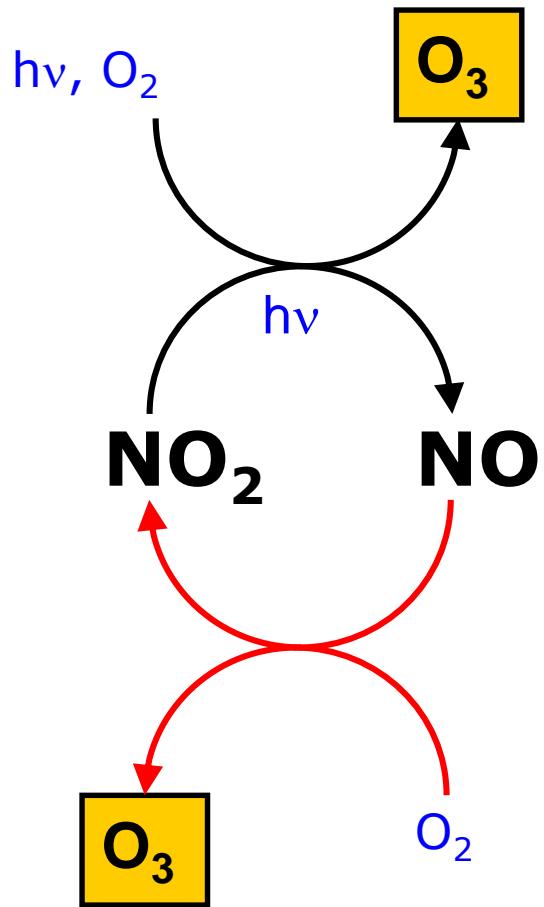


```
51 ;Photolysis reactions, J-values in s^(-1)
52 hv_in                               = input(HV)
53 initial[roof]                      = CONST(0)
54 hv_in-->roof
55 k[hv_in-->roof]                  = CONST(1/(60))
56 hv                                 = CONST(roof)
57 jno2_in                            = input(JNO2)
58 jno2                               = CONST(jno2_in)
59 k[NO2+hv -->O3+NO]                = CONST(jno2)
60 k[O3+hv -->O1D]                  = CONST(jno2/350)
61 k[HONO + hv --> OH + NO ]       = CONST(jno2/6)
62 k[HCHO + hv --> H2 + CO ]        = CONST(jno2/280)
63 k[HCHO + hv --> HO2 + HO2 + CO ] = CONST(jno2/350)
64
```

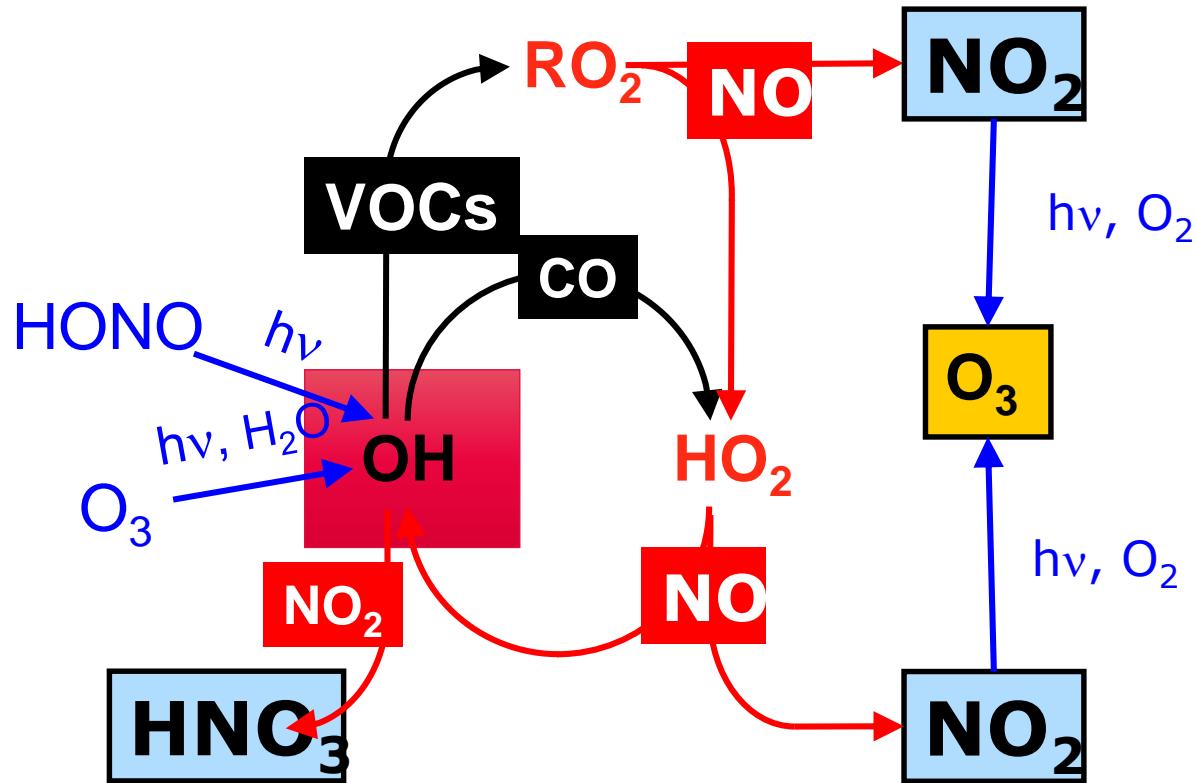
# DETERMINE JNO2



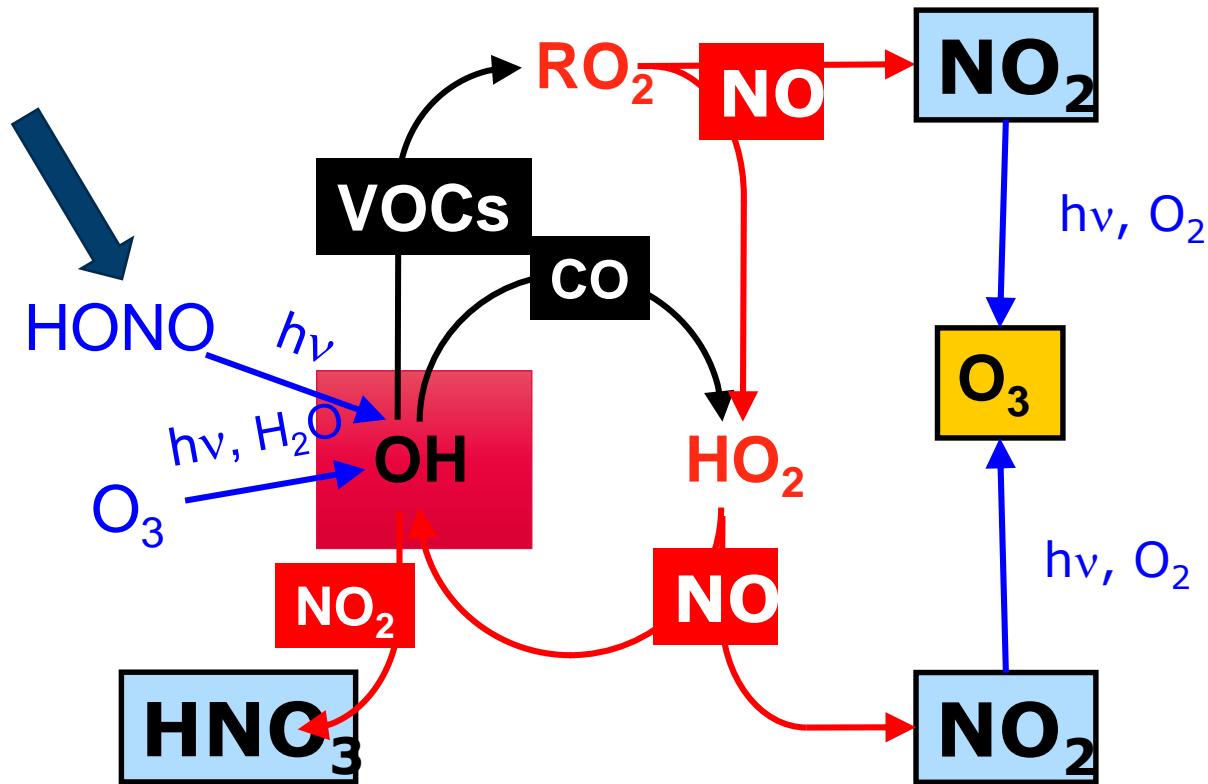
# DETERMINE JNO<sub>2</sub>



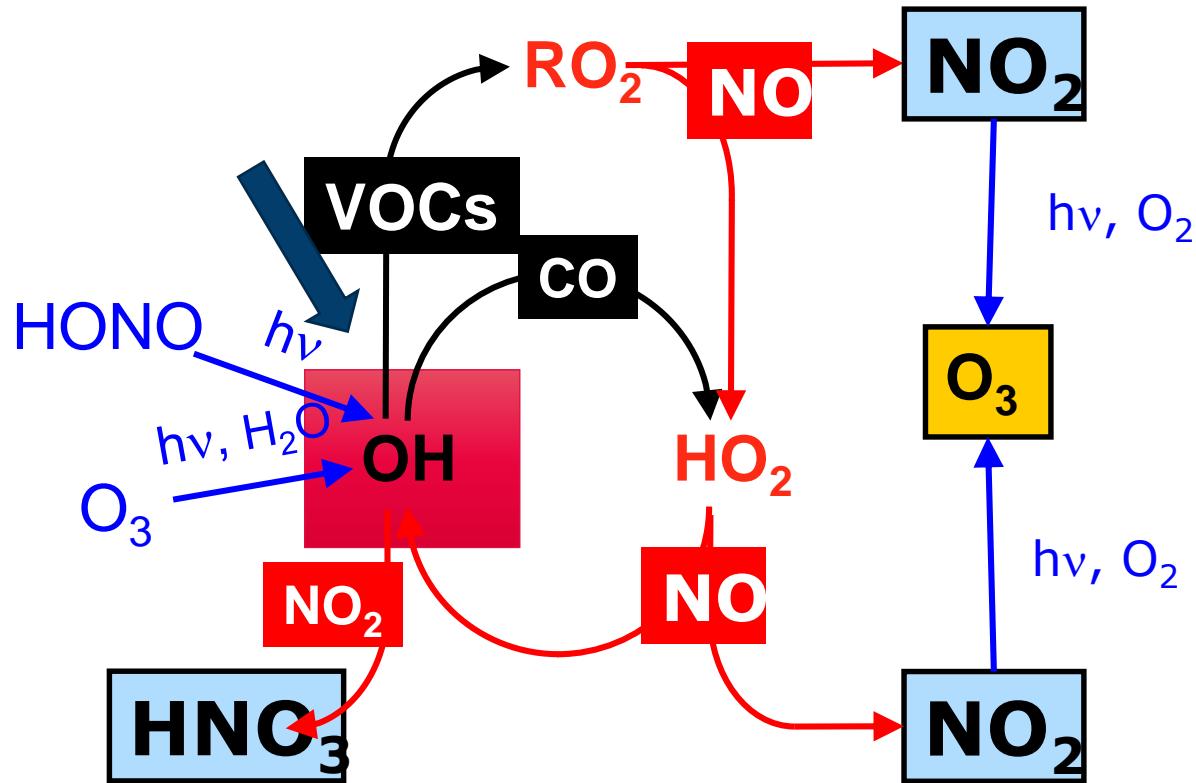
# HONO SOURCE AND BACKGROUND OH REACTIVITY



# OH SOURCES

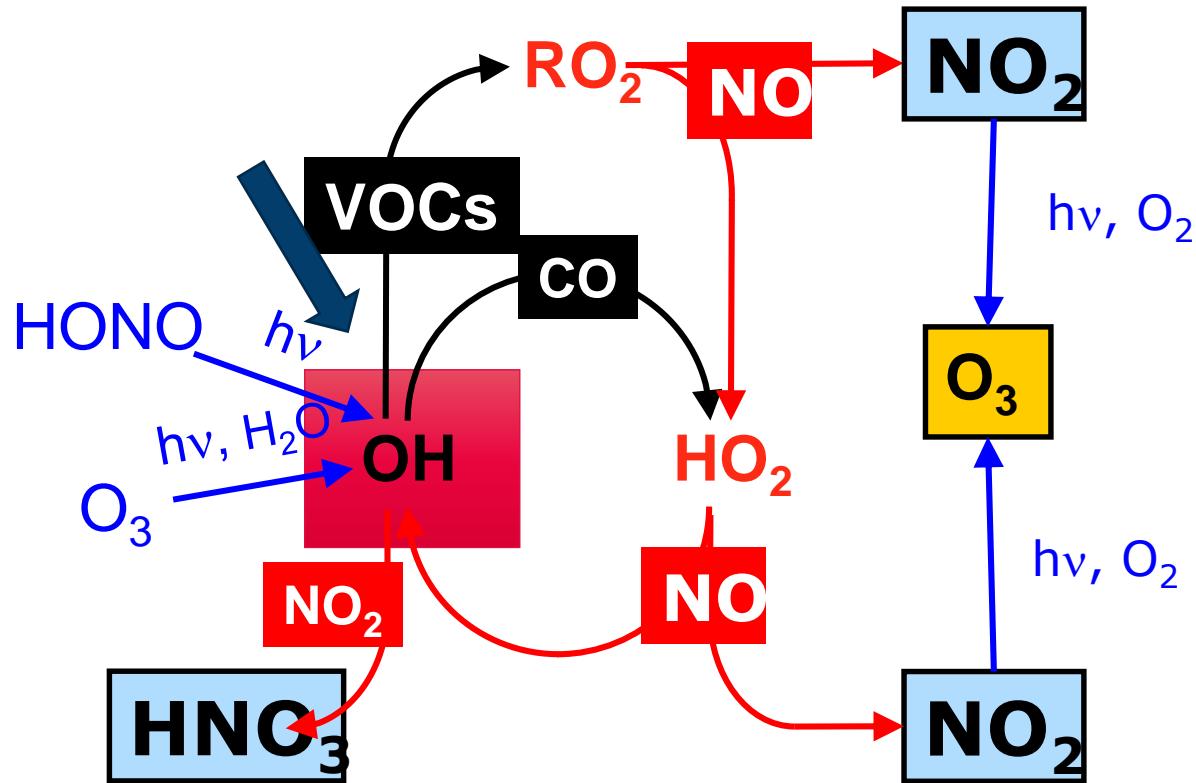


# OH SINKS (SUM = OH REACTIVITY)



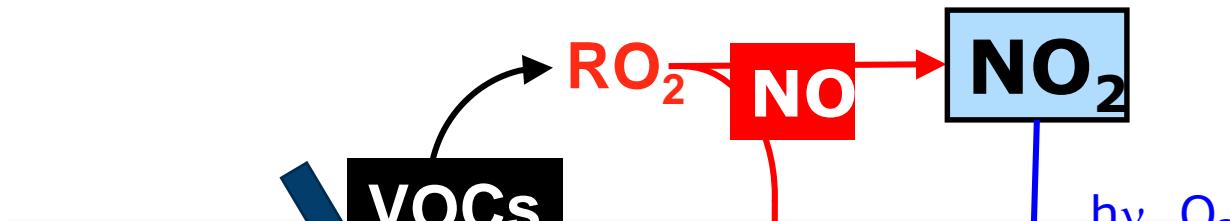
# OH SINKS (SUM = OH REACTIVITY)

OH plays central role in VOC Degradation  
and ozone production

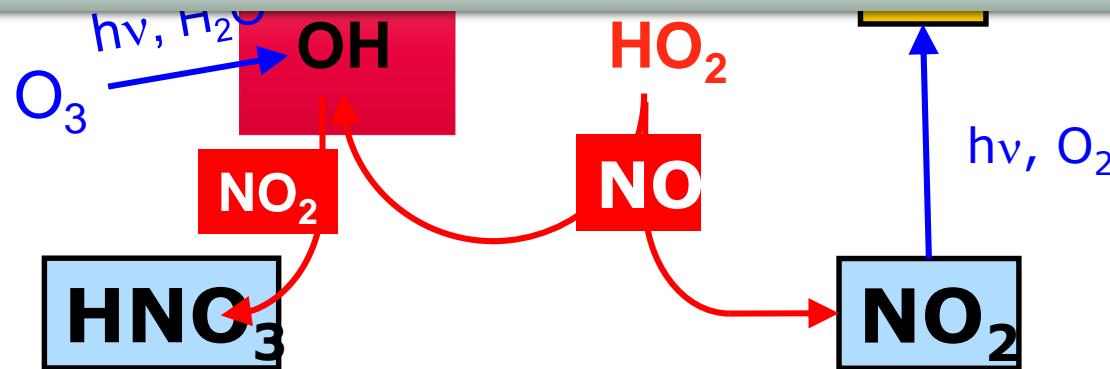


# OH SINKS (SUM = OH REACTIVITY)

OH plays central role in VOC Degradation  
and ozone production



In the clean chamber HONO and OH reactivity is observed after roof opening



# DETERMINE HONO SOURCE

- NO injections
- Watch NO, NO<sub>2</sub>, HONO

```
132  
133 ;background HONO generation  
134 hv-->HONO  
135 k[hv-->HONO]=CONST(jno2*3e8)  
136  
137 FILES[ENZ]      = k_input.enz  
138 FACS[HMAX]      = 30  
139 FACS[OUTSTEP]= 60  
140  
141
```

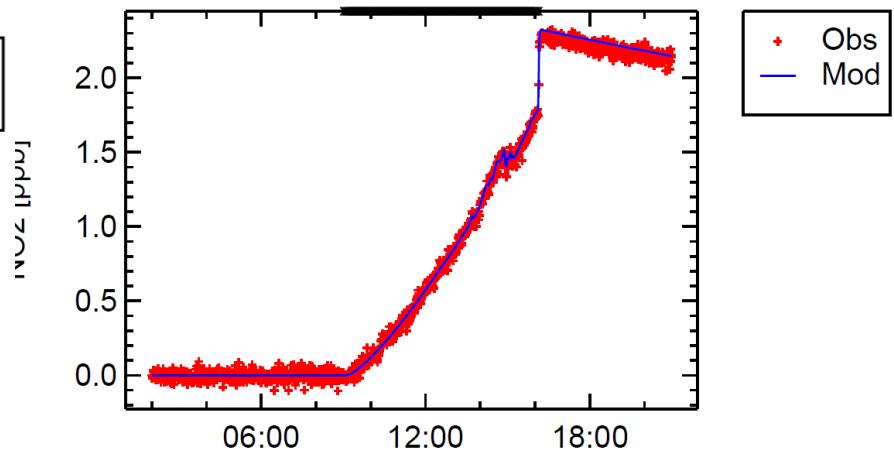
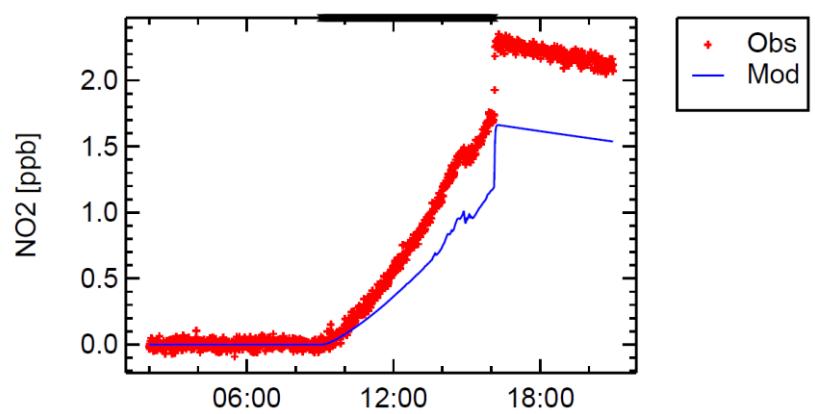
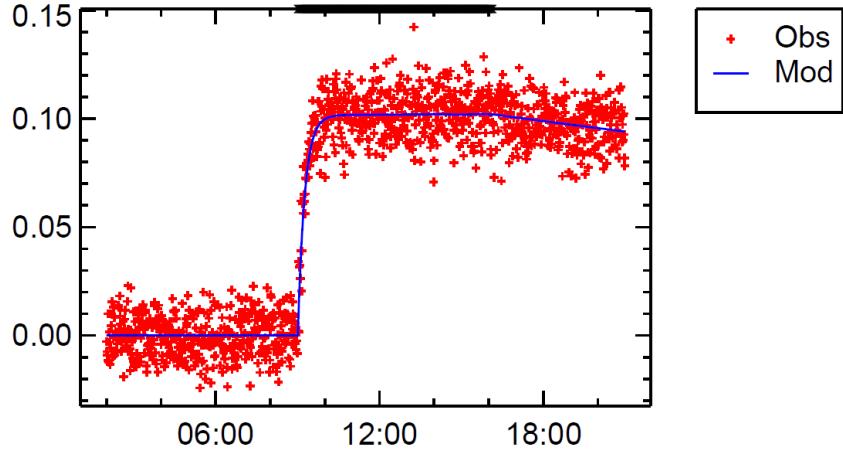
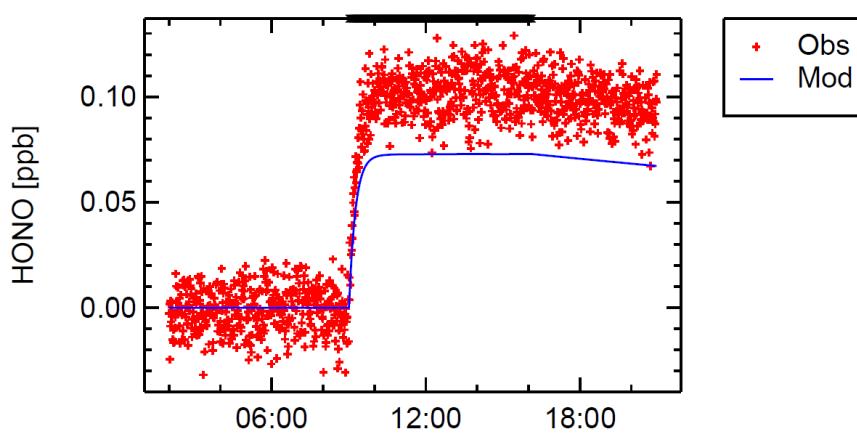
# DETERMINE HONO SOURCE

- 1000 ppm CO will ‘quench’ OH
- HONO will not be produced by OH+NO
- NO injections
- Watch NO, NO<sub>2</sub>, HONO

```
132 .  
133 ;background HONO generation  
134 hv-->HONO  
135 k[hv-->HONO]=CONST(jno2*3e8)  
136  
137 FILES[ENZ] = k_input.enz  
138 FACS[HMAX] = 30  
139 FACS[OUTSTEP]= 60  
140  
141
```

66	Q1-->NO
67	Q2-->CO
68	Q3-->O3
69	Q4-->NO2
70	Q5-->VOC
71	Q6-->CO2
72	k[Q1-->NO]=CONST(50e-9*M/(60))
73	k[Q2-->CO ]=CONST(100e-6*M/(60))
74	k[Q3-->O3 ]=CONST(50e-9*M/(60))
75	k[Q4-->NO2]=CONST(100e-9*M/(60))
76	k[Q5-->VOC]=CONST(1000e-9*M/(60))
77	k[Q6-->CO2]=CONST(20e-6*M/(60))
78	Q1-input/Q11

# DETERMINE HONO SOURCE WITH CO



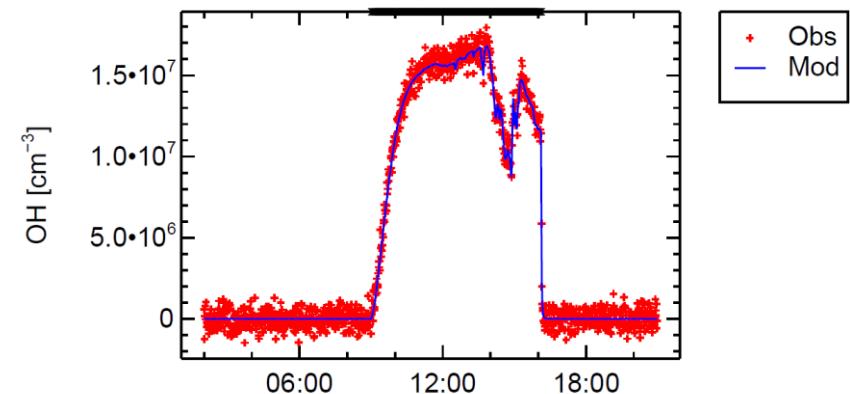
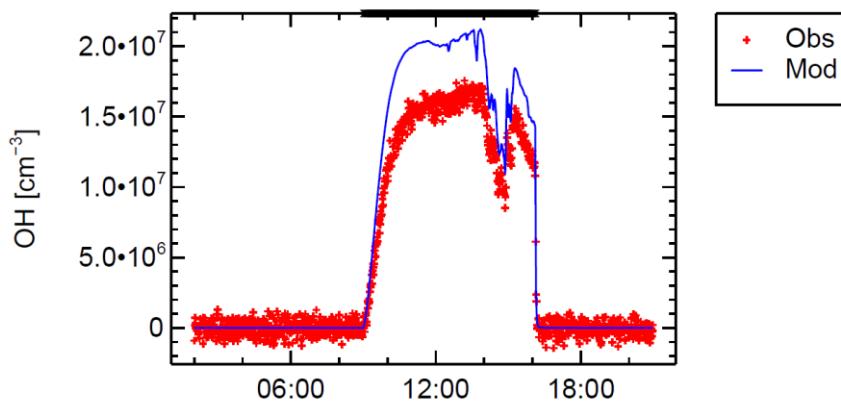
# DETERMINE BACKGROUND REACTIVITY

- Switch off CO
- Change Background Reactivity
- Watch OH

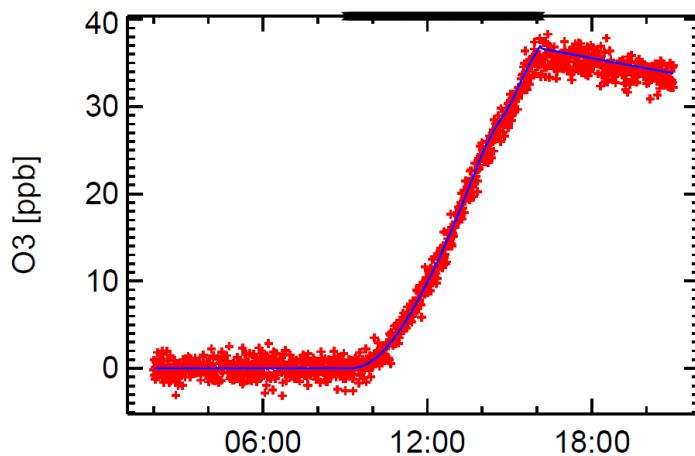
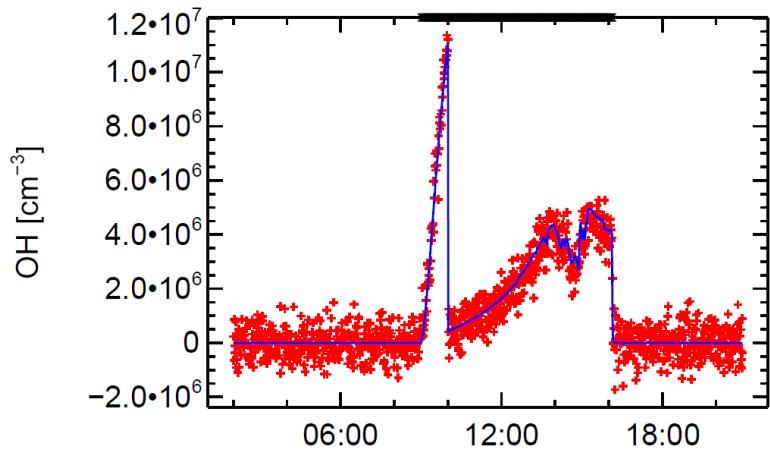
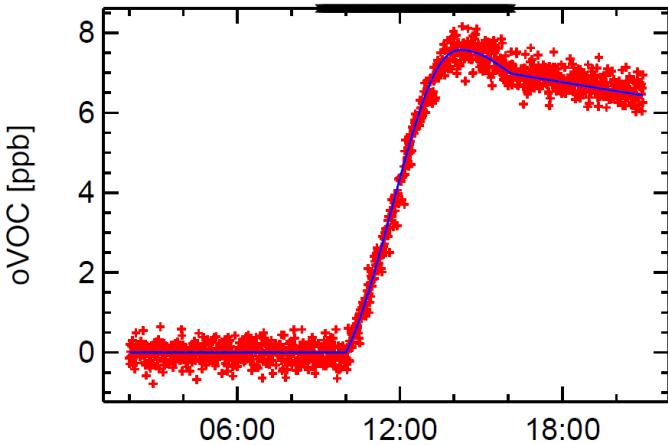
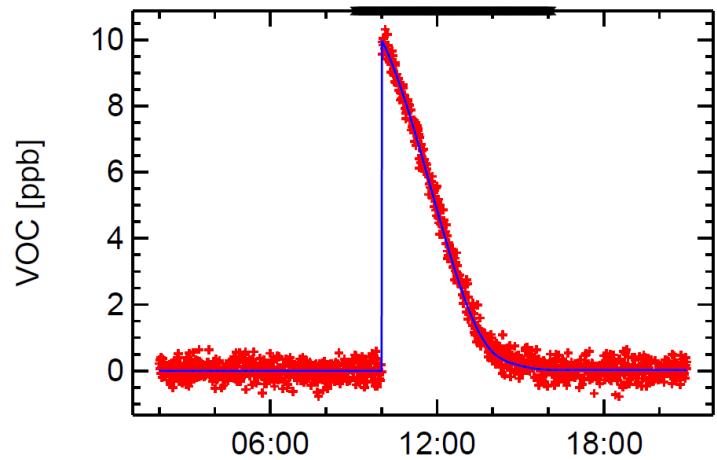
```
127  
128 ;background reactivity in CO equivalents  
129 OH+X-->HO2  
130 k[OH+X-->HO2]=CONST(2.4e-13)  
131 X=CONST(200e-9*M)  
132  
133 ;background HONO generation  
134 hv-->HONO  
135 k[hv-->HONO]=CONST(jno2*3e8*1.4)  
136  
137 FILES[ENZ] = k_input.enz  
138 FACS[HMAX] = 30  
139 FACS[OUTSTEP]= 60  
140  
141
```

# DETERMINE BACKGROUND REACTIVITY

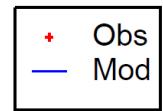
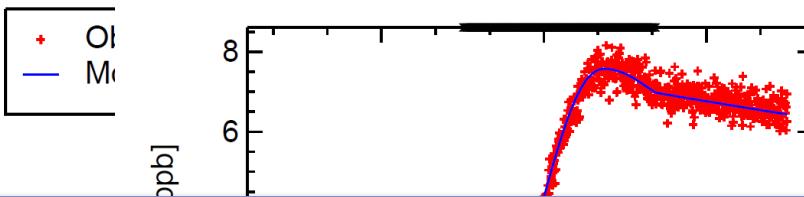
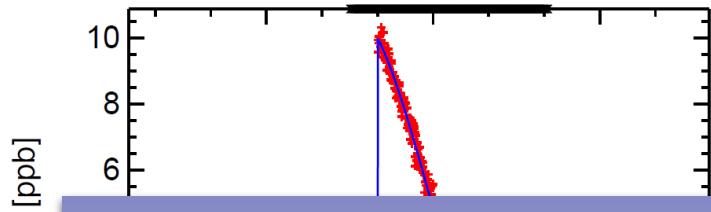
- Switch off CO
- Change Background Reactivity
- Watch OH



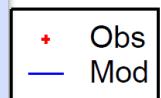
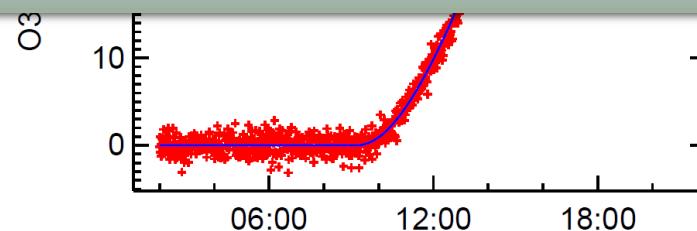
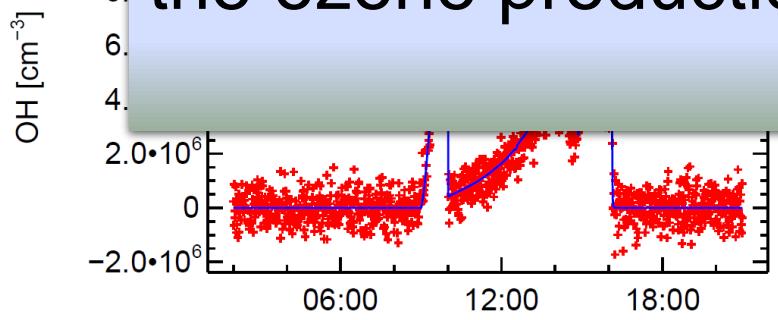
# TEST YOUR MODEL WITH A VOC



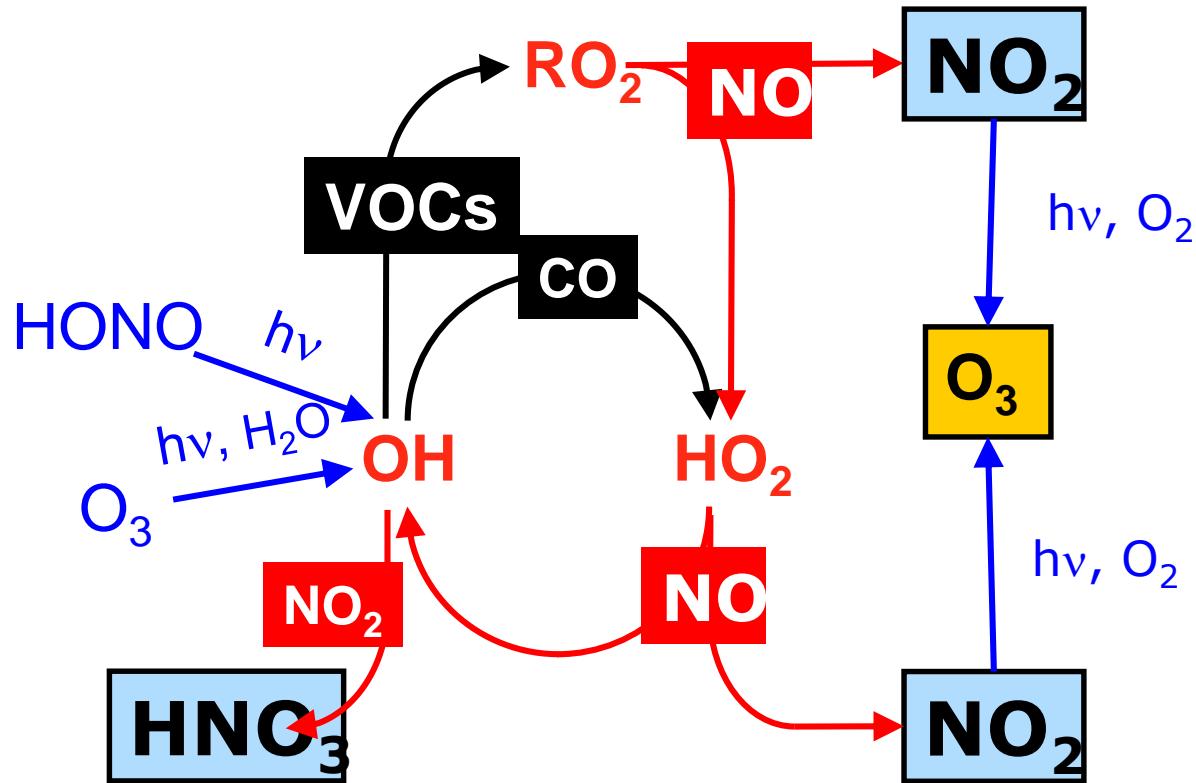
# TEST YOUR MODEL WITH A VOC



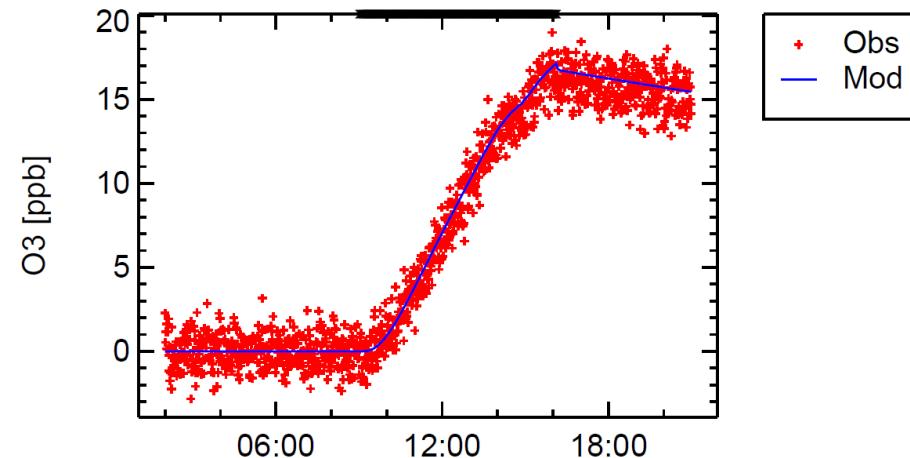
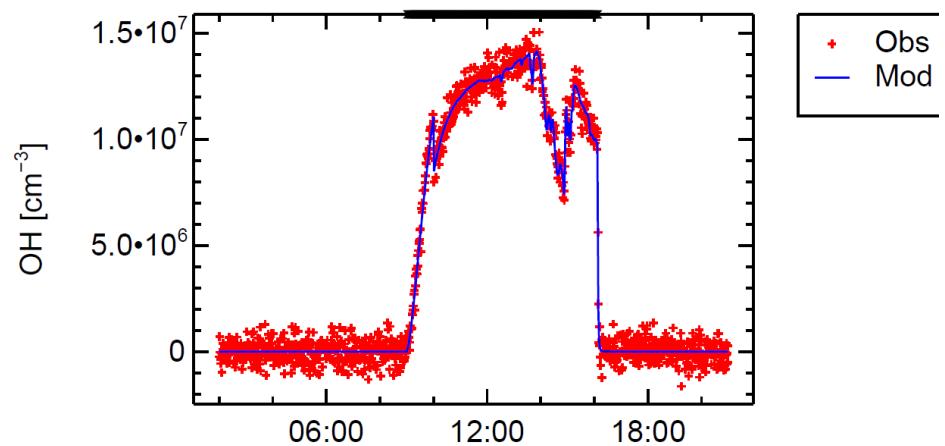
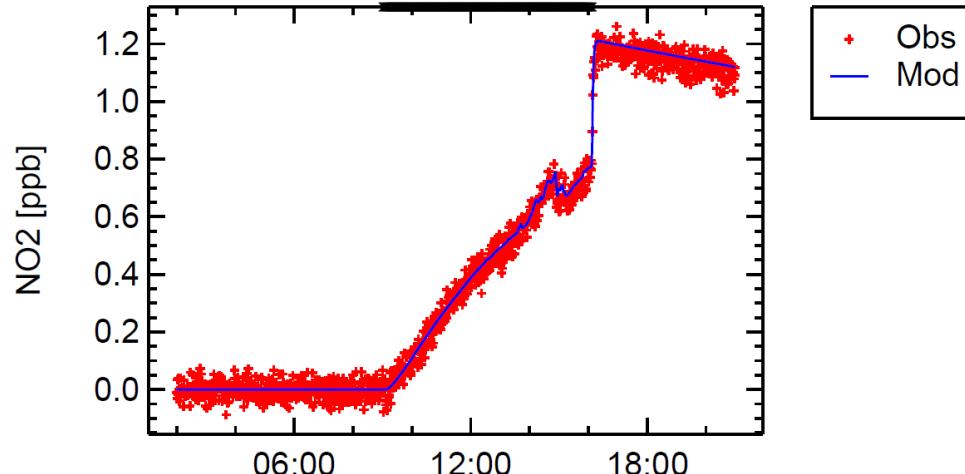
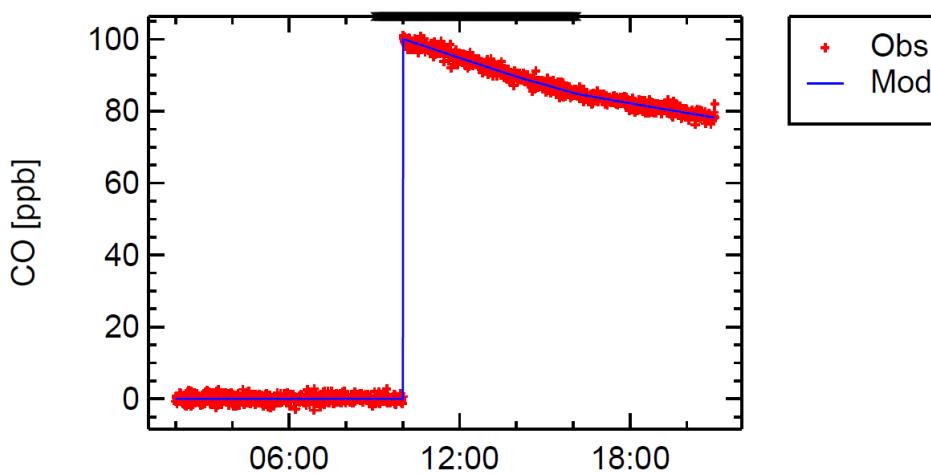
Try to explain the time series !  
How much ozone is produced (by ppb VOC)  
Correct for Dilution.  
Vary: NO, VOC and KOH+VOC and calculate  
the ozone production.



# TEST YOUR MODEL WITH A VOC



# TEST YOUR MODEL WITH CO



# HEADLINE

Subline



Bildunterschrift



Bildunterschrift