

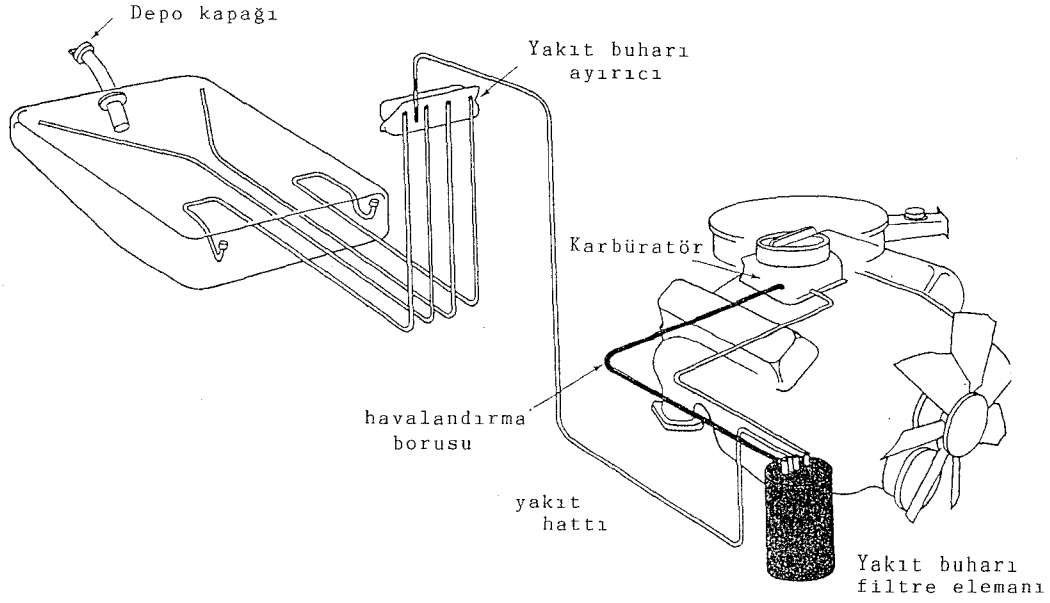
6. KİRLLETİCİ MADDE EMİSYONUNUN KONTROLU

İçten yanmalı motorlar tarafından üretilen kirletici maddelerin bir kısmı yanma ürünü olan egzoz gazları içerisinde atmosfere atılmakta olup, bir kısmı da karter havalandırması ve yakıt deposu ile karbüratördeki buharlaşmalar sonucu oluşmaktadır. Bu nedenle emisyonun kontrolü için alınacak önlemler dört ana grupta ele alınacaktır.

6.1 Yakıt Sistemindeki Önlemler

Çok uçucu bir yakıt olması nedeniyle, yakıt deposunda bulunan benzin buharlaşma sonucu havalandırma deliğinden atmosfere kaçmaktadır. Aynı şekilde karbüratördeki benzin de buharlaşma sonucu dışarı kaçmaktadır. Yakıt deposundaki havalandırma deliği tıkanıldığında depo içerisinde vakum oluşacağından benzin akışı duracaktır. Ayrıca havalandırma deliği direkt olarak atmosfere açıldığında buhar halindeki yakıt buradan atmosfere atılacaktır. Özellikle sıcak ortamlarda bu yolla önemli miktarda HC atmosfere atılacaktır. Bu nedenle buharlaşma yolu ile oluşan emisyonu sınırlandırma getirilmiş ve 1970 yılında A.B.D.'de Kaliforniya'da başlatılan bu uygulama 1971 yılından itibaren A.B.D. ve başka ülkelerde üretilmekte olan bütün otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır.

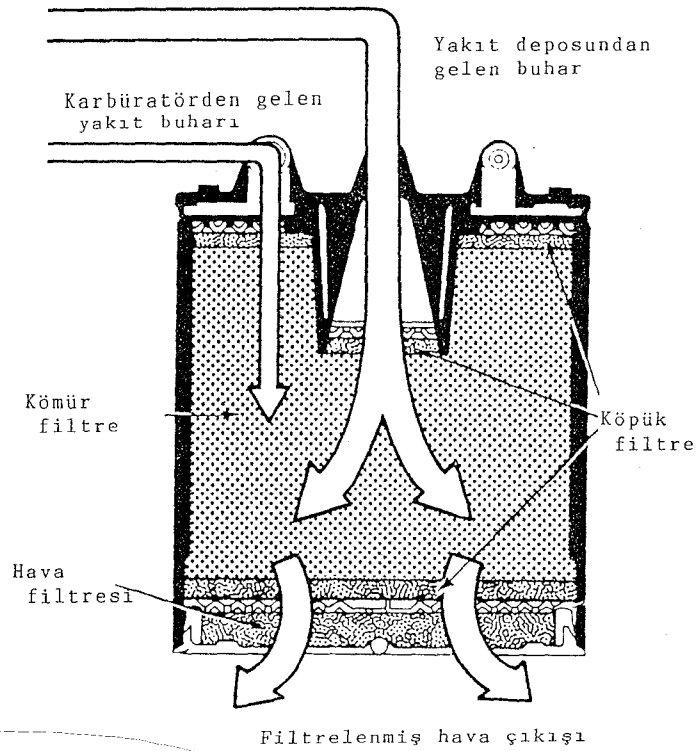
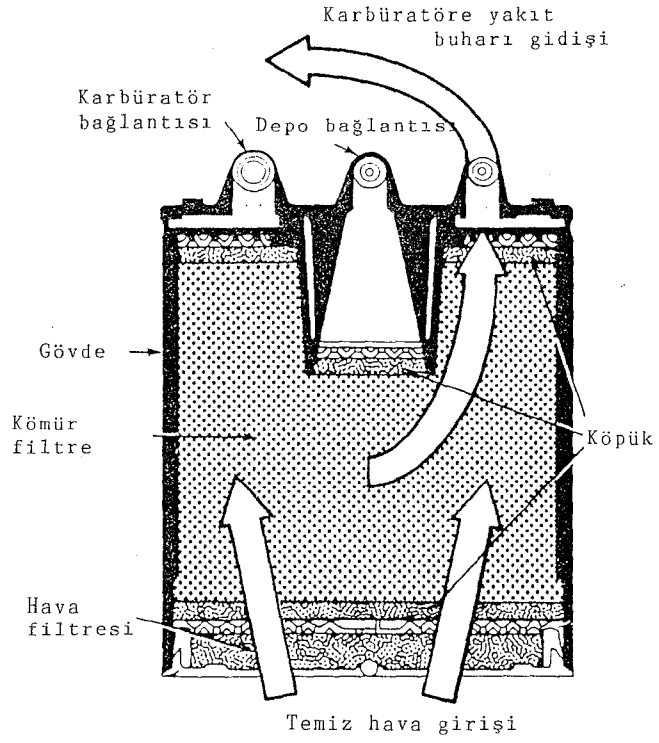
Karbüratörde buharlaşan benzin, dahili havalandırma deliğinden emme kanalına ve harici havalandırma deliğinden de atmosfere kaçmaktadır. Ayrıca sıcak motorun durdurulmasından sonra, sıcaklığın etkisi ile karbüratörde ilave buharlaşma olmakta ve emme kanalına giren yakıt buharının bir kısmı hava filtresine takılırken bir kısmı da atmosfere atılmaktadır. Bu şekilde atmosfere atılan HC'lerin önlenmesi için ek "benzin buharı toplama sistemine" gerek vardır. Bu yolla toplanan benzin buharı daha sonra tekrar karbüratöre gönderilerek motorda yakılmaktadır. Benzin buharı toplama sistemlerinde, yakıt deposundan ve karbüratörden buharlaşan yakıt, borular yardımıyla filtre elemanına gönderilmektedir (Şekil 6.1). Motorun normal çalışması sırasında dışarıdan filtreye emilen hava yardımıyla yakıt



Şekil 6.1 Benzin buharı toplama sistemi.

deposunun ve karbüratörün havalandırma işlemi yapılmaktadır (Şekil 6.2). Motor durduğunda ise sıcak motorun etkisi ile karbüratörden veya dış sıcaklık kaynaklarının (güneş vb.) etkisi altında depodan buharlaşan benzin tekrar bu filtre elemanına gelmektedir. Burada yakıt buharı filtrelendikten sonra temiz hava dışarı atılmaktadır (Şekil 6.2 b). Filtre içerisinde kömüre emdirilmiş olan benzin ise tekrar motor çalıştığında oluşan ters akım ile karbüratöre, oradan da yanma odasına gönderilerek yakılmaktadır. Bu sistemde, depodaki sıvı benzinin filtre elemanına kadar gitmesini önlemek amacıyla araya ayrıca bir "buhar-sıvı ayırıcı eleman" yerleştirilmektedir (Şekil 6.1).

Kirletici madde emisyonunun kontrolü için yakıt sisteminde alınan önlemler arasında yakıt-hava karışımının iyileştirilmesi ve ölçümün hassaslaştırılması da önem taşımaktadır. Bu konu ileride ele alınacaktır.

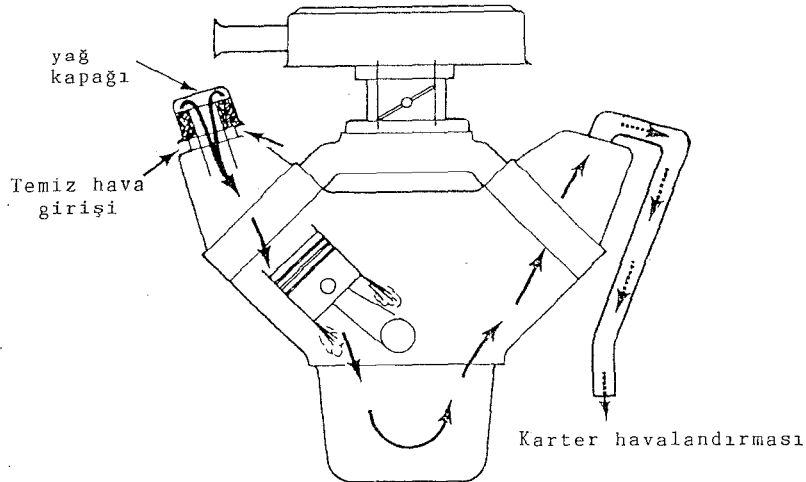


Şekil 6.2 Yakıt buharı filtreleme elemanının çalışması.

6.2 Karter Havalandırma Sistemindeki Önlemler

Sıkıştırma ve yanma sırasında yanma odasında oluşan yüksek basınç nedeniyle buradaki gazlar segmanlardaki sızdırma sonucu alt kartere geçmektedir. Bu gazlar içerisinde yanma ürünleri, yanmamış yakıt buharı ve su buharı bulunmaktadır. Burada su buharının yoğunlaşması ve yağlama yağı ile karışması sonucu oluşan bulamaç şeklindeki karışım bazı kanalların tıkanmasına neden olmakta ve yağlama işleminin sağlıklı olarak yapılmasını engellemektedir. Ayrıca burada bulunan su korozyona neden olduğu için motora önemli ölçüde zarar vermektedir. Bu nedenle motor çalıştığı zaman karterde bulunan su buharı ve öteki yanma ürünlerinin havalandırma sistemi yardımıyla dışarı atılması gerekmektedir.

Yanma odasından alt kartere olan kaçaklar nedeniyle, gazlar dışarı atılmadığında buradaki birikim sonucu basınç artışı olacaktır. Bu durumda contadan kaçaklar oluşacaktır. Buradaki basınç artışının önlenmesi amacıyla karter havalandırması gerekmektedir. Karter havalandırmasında kirletici emisyonu önleyici önlem alınmamış motorlarda yanmamış veya kısmi yanmış yakıt ve buharlaşmış

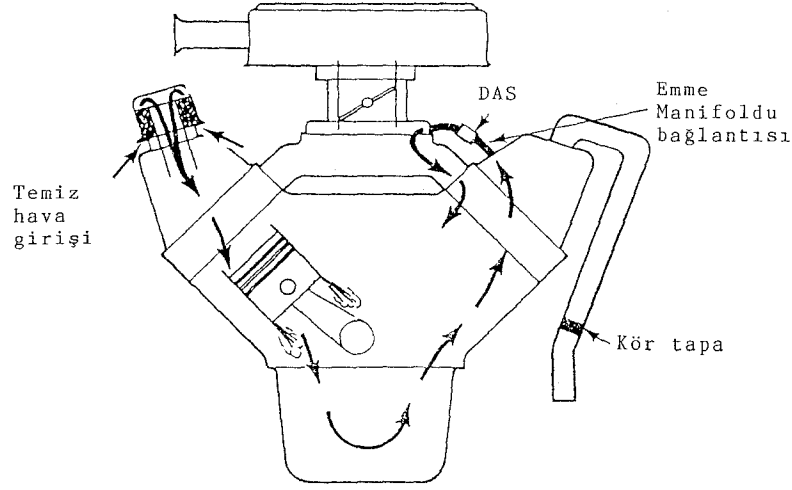


Şekil 6.3 Karter havalandırma sisteminin doğrudan atmosfere açılması durumu.

durumdaki yağlama yağı doğrudan atmosfere atılmaktadır (Şekil 6.3). Karter havalandırmasından atılan gazlar içerisinde HC'lar, CO₂, CO, H₂O, H₂, O₂, N₂ ve NO gibi bileşenler bulunmaktadır. Bu yolla dışarı atılan HC'lar, taşıtlardaki toplam HC emisyonununun %20 kadarını oluşturmaktadır.

Yanma odasından segmanlar bölgesindeki sızdırmalar nedeniyle alt kartere kaçan yakıt ve yanmış gazlar, pistonun ÜÖN'dan AÖN'ya hareketi sırasındaki pompalama sonucunda dışarıya atılmaktadır. 1963 yılından başlayarak geliştirilen pozitif karter havalandırma sisteminde, dış ortama atılacak gazlar tekrar motorun emme manifolduna gönderilmektedir. Karter bölgesine temiz hava girişi ise üstteki yağ kapağında bulunan deliklerden sağlanmaktadır. Eskimiş ve aşınmış motorlarda alt kartere yanma odasından kaçakların fazla olduğu durumlarda, basıncın da artması ile yağ kapağından dışarıya doğru gazların çıkması sözkonusu olabilmektedir. Bu durumda karterdeki kirletici maddelerin dışarıya çıkması engellenememektedir. Bu nedenle sonraki yıllarda yağ kapağından hava girişi tamamen kaldırılarak motorun hava filtresinden geçmiş temiz havanın bir hortumla üst kartere girmesi sağlanmıştır.

Karter havalandırması için geliştirilmiş çeşitli sistemler bulunmaktadır. Karterdeki gazların tekrar motora gönderilmesi durumunda karterden gelen bir boru motorun emme manifolduna bağlantılanmaktadır. Motorun çalışması sırasında emme manifoldunda oluşan düşük basınçtan ve aynı zamanda karterdeki yüksek basınçtan yararlanılarak buradaki gazlar motora doğru emilmektedir. Daha sonra karterden gelen gazlar, karbüratörden gelen karışım ile birlikte yanma odasında yakılmaktadır. Ancak motorun boşa ve düşük hızlarda çalışması sırasında karterden gelen gazların miktarının fazla olması, karışımın fakirleşmesine neden olmaktadır ve motor düzgün çalışmamaktadır. Bu amaçla karterden gelen gazların debisini kontrol edebilmek için bir Debi Ayar Supabı kullanılmaktadır (Şekil 6.4). DAS, değişken orifisli bir supap olarak çalışmakta ve buradan geçen akımın debisini ayarlamaktadır (Şekil 6.5). Düşük hızlarda emme manifoldunda oluşan vakum nedeniyle supap minimum debi konumuna gelmekte ve debi 0.028 -

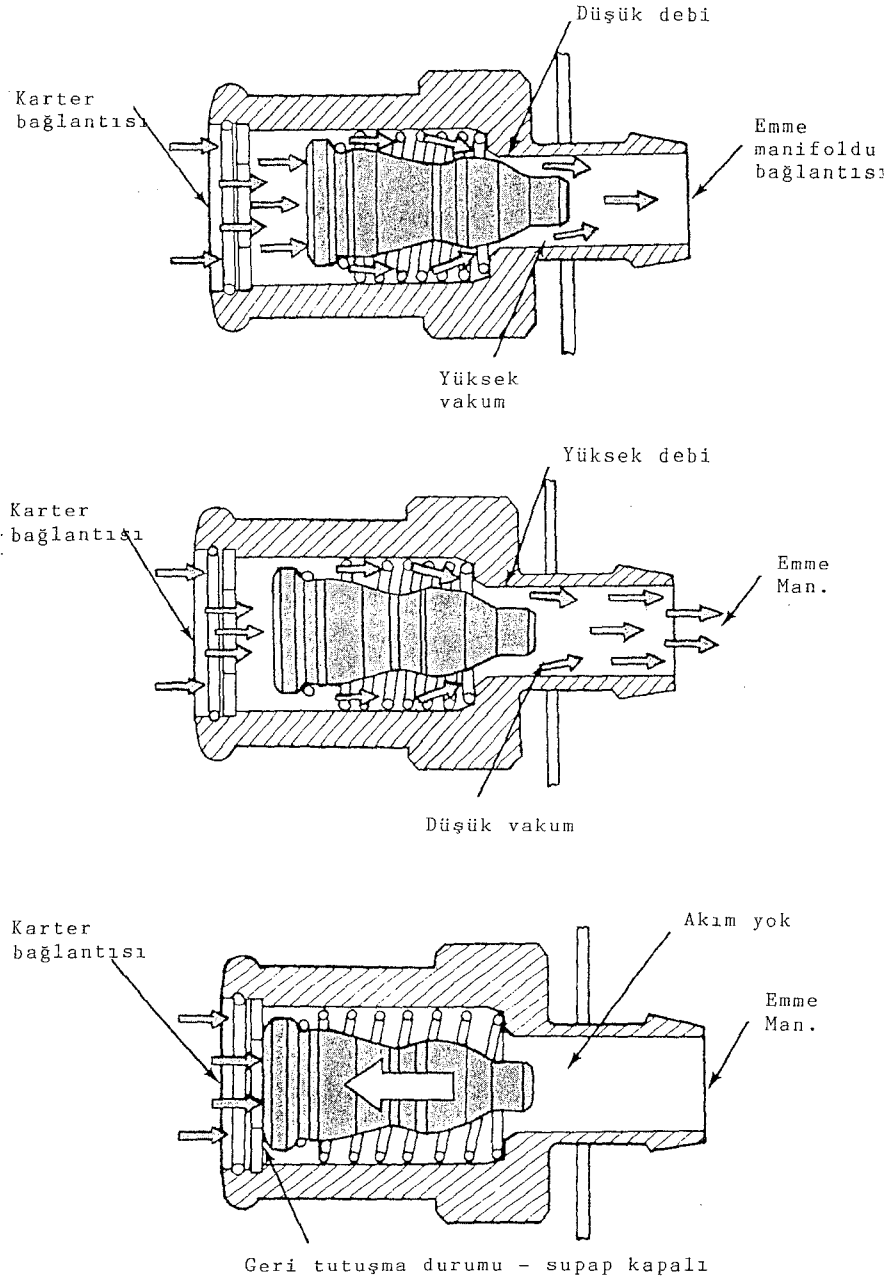


Şekil 6.4 Pozitif karter havalandırma sistemi.

0.085 m³/dakika mertebelerine düşmektedir. Motorun hızı arttığında emme manifoldundaki basınç azalacağından debi ayar supabı da maksimum debi konumuna gelecek ve debi 0.085 - 0.170 m³/dakika mertebelerine ulaşacaktır. Böylece karbüratörde sağlanan yakıt-hava karışım oranının değişmesi engellenecektir. Karterdeki gazların dolgu içerisine eklenmesi hava-yakıt oranını değiştirecektir. Ancak hıza göre gaz miktarında değişim söz konusu olmadığında, karbüratörde gerekli ayarlama baştan yapılarak istenilen karışım oranı sağlanmaktadır.

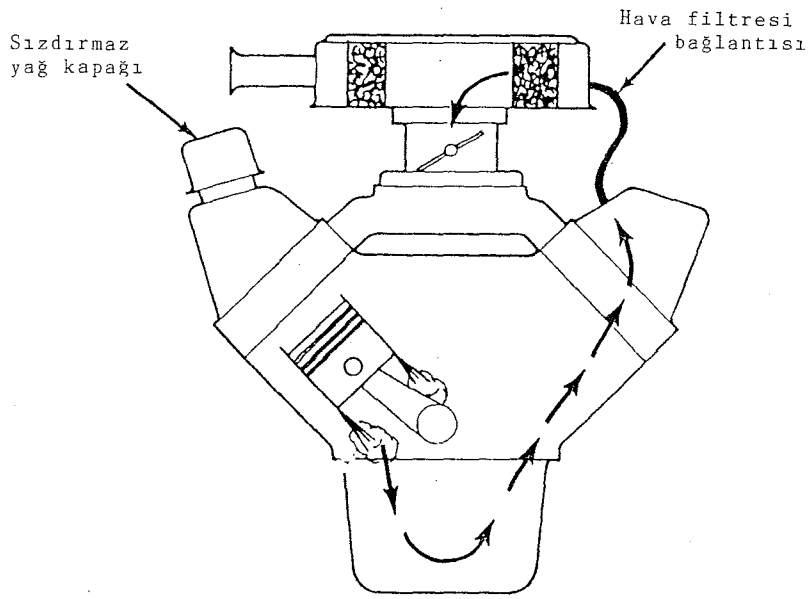
DAS ayrıca geri tutuşma durumunda da tam kapalı konuma gelerek alevin kartere ulaşmasını ve böylece motorun zarar görmesini engellemektedir.

Bu supap, 1963 yılından itibaren A.B.D.'nde kullanılmakta olup, öteki ülkelerde de uygulamaları bulunmaktadır. Motorun yüksek hızlarda çalıştığında, debi ayar supabının debisi yeterli olmadığı zamanlarda üst karterdeki hava giriş deliklerinden yüksek basıncın etkisi ile gazlar atmosfere kaçmaktadır. Bu durumun önlenmesi amacıyla yağ kapağındaki delikler tamamen kapatılarak, karter havalandırmasının hava filtresi üzerinden yapılması şeklindeki



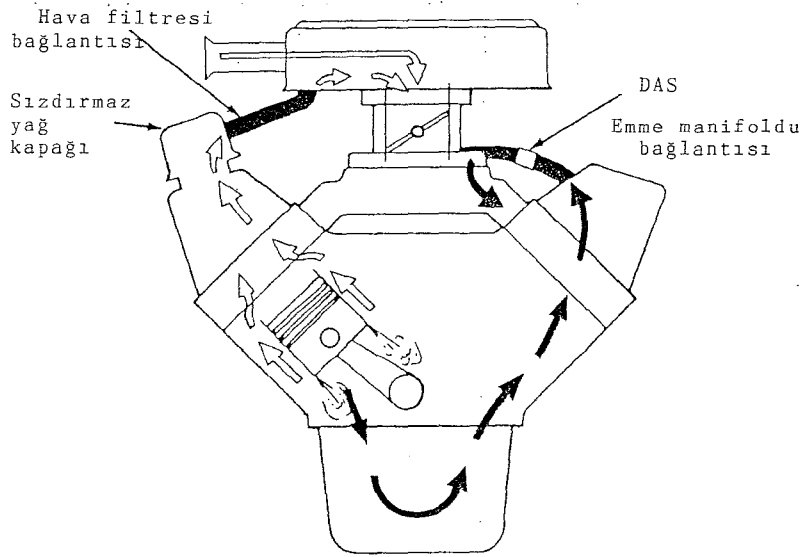
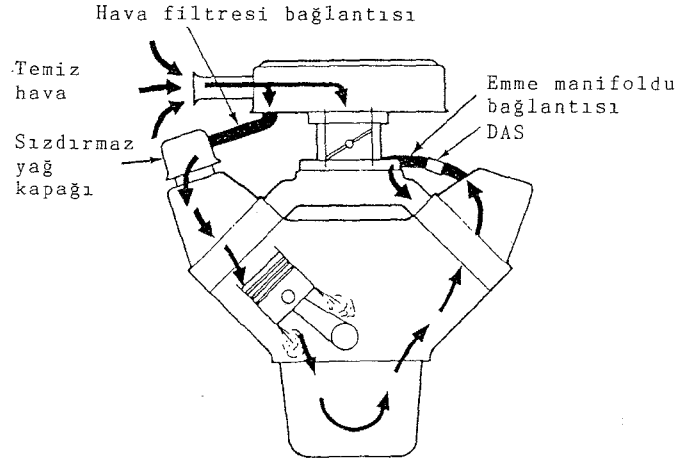
Şekil 6.5 Debi ayar supabı.

uygulamalar da bulunmaktadır (Şekil 6.6). Bu sistemde de karbüratördeki düşük basınçtan yararlanılarak karterdeki yüksek basınçlı gazlar hava filtresinden geçirildikten sonra emme manifolduna gönderilmektedir. Ancak sıcak gazlar içerisindeki su buharı karbüratörde yoğunlaşarak buzlanmakta veya filtrede tıkanmaya neden olmaktadır. Bu sistemin diğer bir zayıf tarafı da karışımı zenginleştirmesidir.



Şekil 6.6 Hava filtresi üzerinden karter havalandırma sistemi.

Bu sistemlerin tümünde eksik yönler bulunmaktadır. Ancak bunlardan iki tanesi birlikte uygulandığında bu eksiklikler giderilmektedir. Bu durumda düşük hızlarda veya belirli motor dönme sayılarına kadar DAS üzerinden akış sağlanmaktadır (Şekil 6.7). Ancak dönme sayısı arttığında, debi ayar supabının yeterli olmadığı durumlarda gazlar hava filtresine giden borudan geçerek karbüratöre ulaşmaktadır (Şekil 6.7 b). Bu sistem aynı zamanda debi ayar supabının çalışmadığı durumlarda devreye girmektedir. Böylece karterdeki kirletici gazların dış ortama atılması önlenmiş olmaktadır.

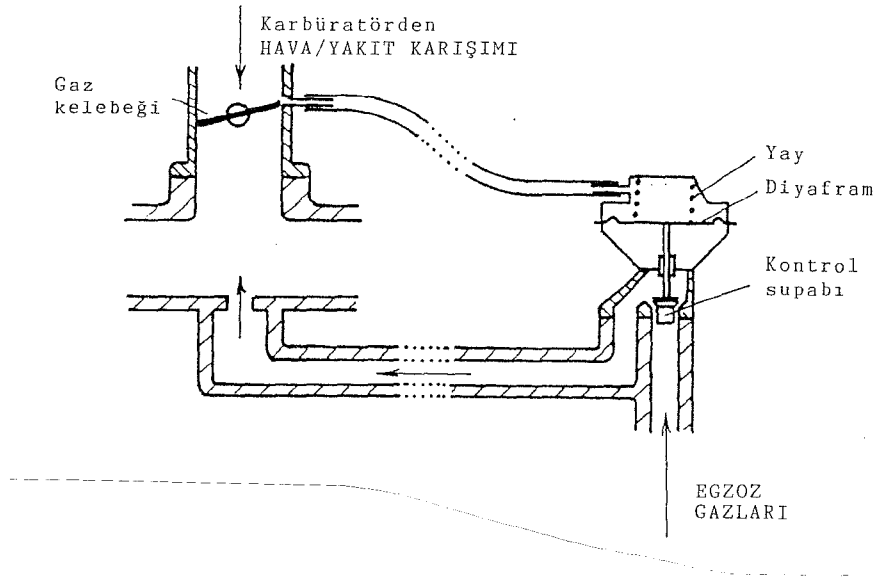


Şekil 6.7 DAS ve hava filtresi üzerinden havalandırma sisteminin birlikte çalışması.

6.3 Yanma Olayına İlişkin Önlemler

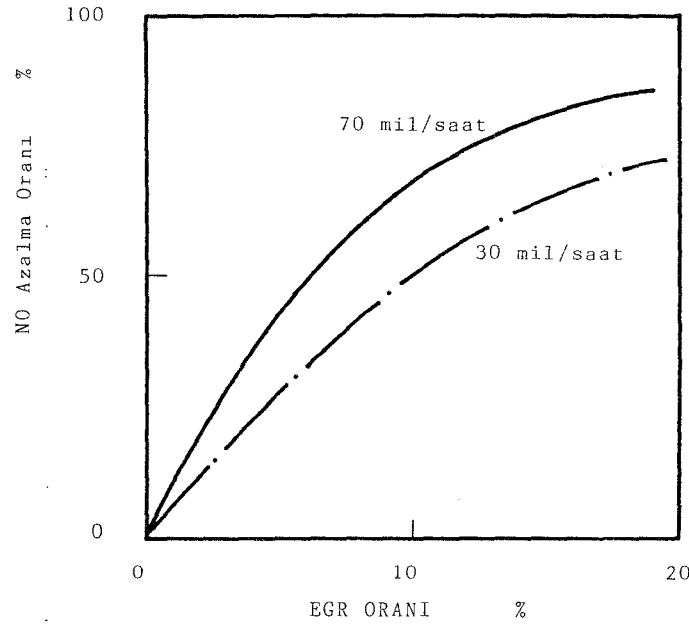
Motor konstrüksiyonunun ve işletme koşullarının emisyonuna etkileri incelenirken, yanma odasındaki çeşitli etkenlerin etkileri belirtilmişti. Ancak bunların dışında bazı önlemler alınarak da emisyonun kontrolü mümkündür.

Motorda üretilen NO miktarı, yanma odasında ulaşılan sıcaklıklara bağlıdır. Yanma odası içerisindeki karışımın inert gazlarla seyreltilmesi (fakirleştirilmesi) yanma sonucu sağlanan maksimum sıcaklığın düşmesine neden olacaktır. Bu nedenle, egzoz gazlarının bir kısmı volumetrik verimin düşmesini önlemek amacıyla soğutulduktan sonra tekrar yeni dolgu ile birlikte yanma odasına gönderildiğinde karışım seyreltilecek, yanma sonu sıcaklığı düşecek ve üretilen NO miktarı azalacaktır. Bu yöntem Egzoz Gazları Resirkülasyonu (EGR) olarak adlandırılmaktadır. EGR motorun maksimum gücünde de bir miktar azalmaya neden olmaktadır. Ancak bu sistemin kısmi yüklerde devreye alınması ve maksimum güç istenildiğinde devre dışı bırakılması ile motorun (taşıtın) daha uzun süre çalışmakta olduğu kısmi yüklerde NO emisyonu kontrol edilecektir (Şekil 6.8).



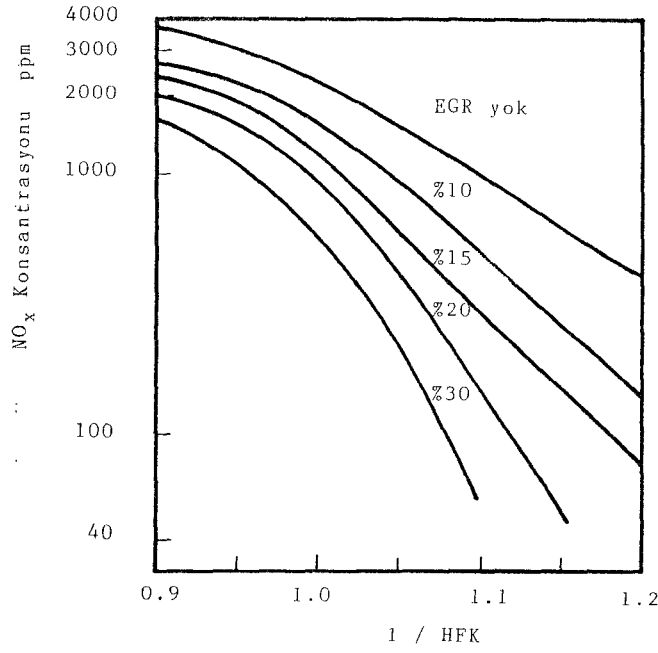
Şekil 6.8 EGR sistemi.

EGR sistemi ilk olarak Ricardo tarafından vuruntuyu önlemek amacıyla düşünülmüştür. Ricardo sıcaklıkların düşürülmesi sonucu vuruntu meyilinin azaltılması amacıyla EGR uygulamıştır. Şimdiki uygulamalarda ise NO emisyonu düşürülmekte, ancak aynı zamanda HC emisyonunda bir miktar artış olmaktadır. EGR %10 mertebesinde uygulandığında, NO emisyonu %50 - %60 mertebelerinde azalmaktadır (Şekil 6.9).

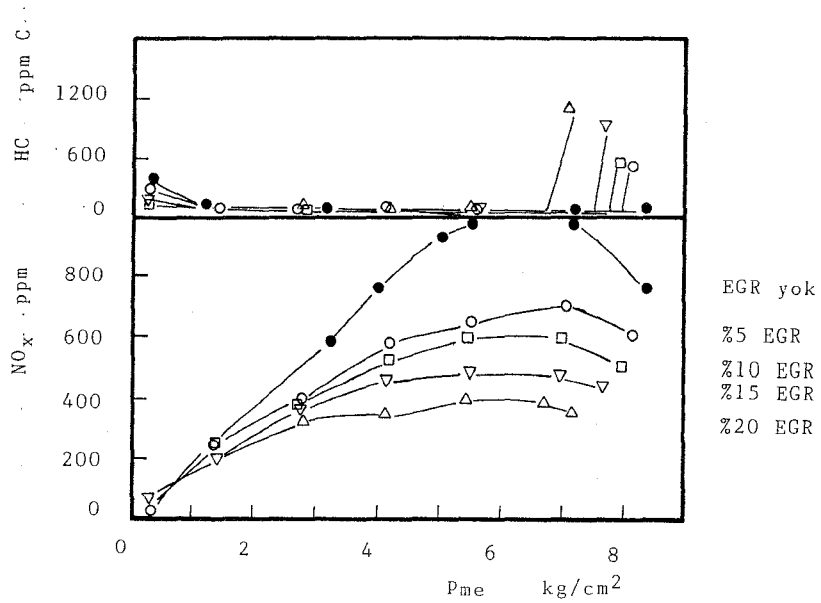


Şekil 6.9 EGR'nin NO emisyonuna etkisi.

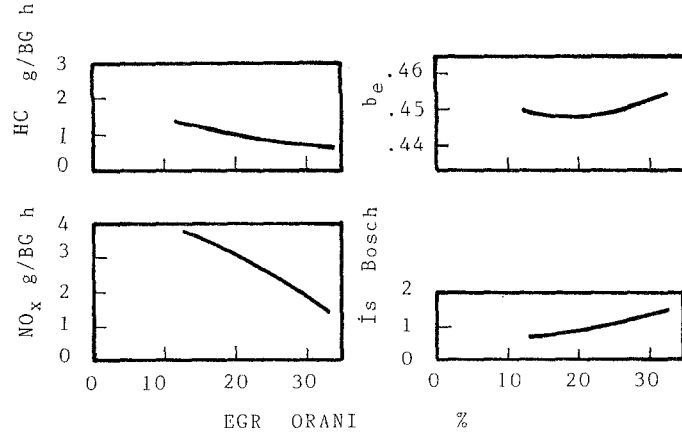
Karışım oranının durumu da EGR etkisini değiştirmektedir. Şekil 6.10'da stokiyometrik karışımlar için % EGR ile NO emisyonunda %70 azalma sağlanabileceği gösterilmektedir. Ancak karışımın zenginleştirilmesi ile EGR etkisi daha da artmaktadır. Dizel motorlarında da EGR, NO emisyonunu azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Burada da NO emisyonu azalırken HC emisyonunda bir miktar artış görülmektedir. Şekil 6.11'de bölünmüş yanma odalı motorlar üzerinde yapılan deneylerde tam yüke yaklaşıldıkça EGR etkisi ile özgül yakıt tüketiminin ve HC miktarının artışının daha belirgin olduğu görülmektedir. Direkt püskürtmeli dizel motorlarında ise yanma odası sıcaklıkları daha yüksek seviyelerde olduğu için genelde NO_x emisyonu bölünmüş yanma odalı dizellere göre daha fazladır. Bu motorlarda da EGR kullanılarak NO_x



Şekil 6.10 Karışım oranının EGR ile birlikte NO emisyonuna etkisi.



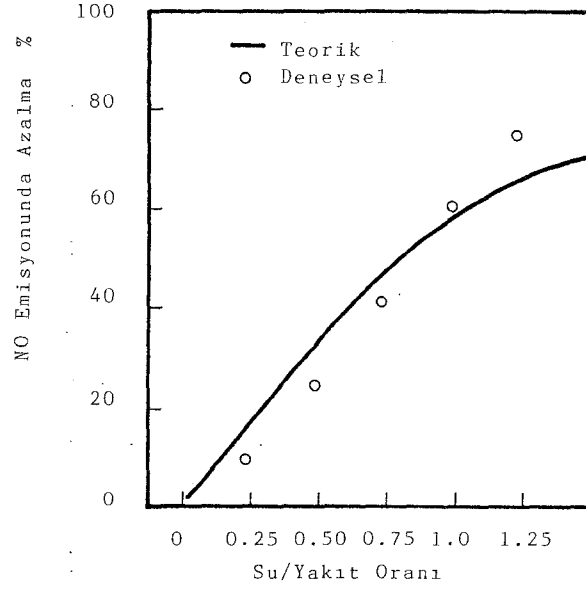
Şekil 6.11 Bölünmüş yanma odalı dizel motorlarında EGR'nin emisyonuna etkisi.



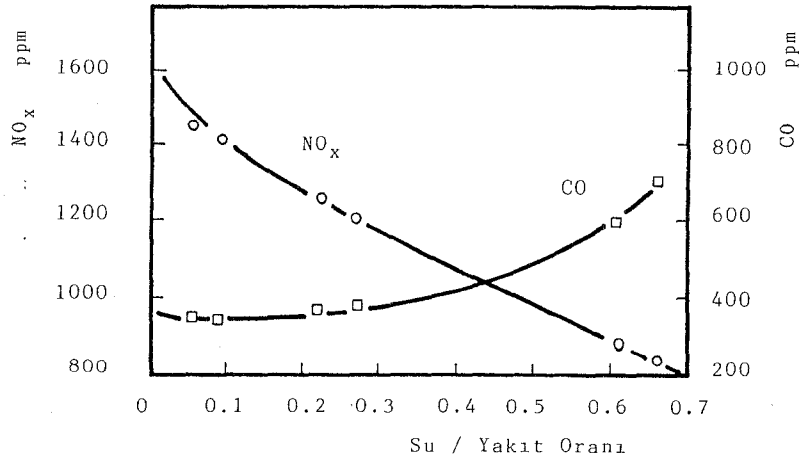
Şekil 6.12 Direkt püskürtmeli dizel motorlarında EGR'nin etkileri.

azaltılmaktadır, ancak aynı zamanda özgül yakıt tüketimi ve üretilen is miktarında bir artış meydana gelmektedir (Şekil 6.12).

Egzoz gazları arasındaki NO_x miktarını azaltmak amacıyla karışımın seyreltilmesi için uygulanan yöntemlerden biri de karışıma su püskürtülmesidir. Bu yöntem de sıcaklıkların düşmesine neden olduğu için NO emisyonunu azaltmaktadır. Bir kg yakıt başına, bir kg su püskürtüldüğünde NO emisyonunda %60 azalma sağlanmaktadır (Şekil 6.13). Su püskürtme işlemi motorun emme manifolduna yapılırsa, yanma odasına girmeden önce buharlaşma etkisi ile eklenen su miktarının neden olduğu kayıp bir miktar karşılanarak volumetrik verimin ve gücün düşmesi kısmen önlenmektedir. Ayrıca suyun emme manifolduna gönderilmeden önce egzoz gazlarının ıslanmasından yararlanılarak buharlaştırılması şeklindeki uygulamalar da bulunmaktadır. Dizel motorlarında da aynı yöntem kullanılmıştır. Direkt püskürtmeli dizel motorlarında yapılan deneylerde, emme havasına su püskürtülmesi sonucunda, su miktarının artırılması ile tutuşma gecikmesinde de artış gözlenmiş ve gücün düşmesinin önlenmesi için püskürtme avansının artırılması gerekmiştir. Sonuç olarak su püskürtülmesi NO emisyonunda azaltıcı etki yapmıştır, ancak buna karşın HC emisyonu ve is miktarı da artış göstermiştir. M motoru ile yapılan deneylerde de su püskürtme yöntemi ile NO emisyonu azalırken, CO emisyonu artmıştır (Şekil 6.14). Ön yanma odalı ve türbülanslı



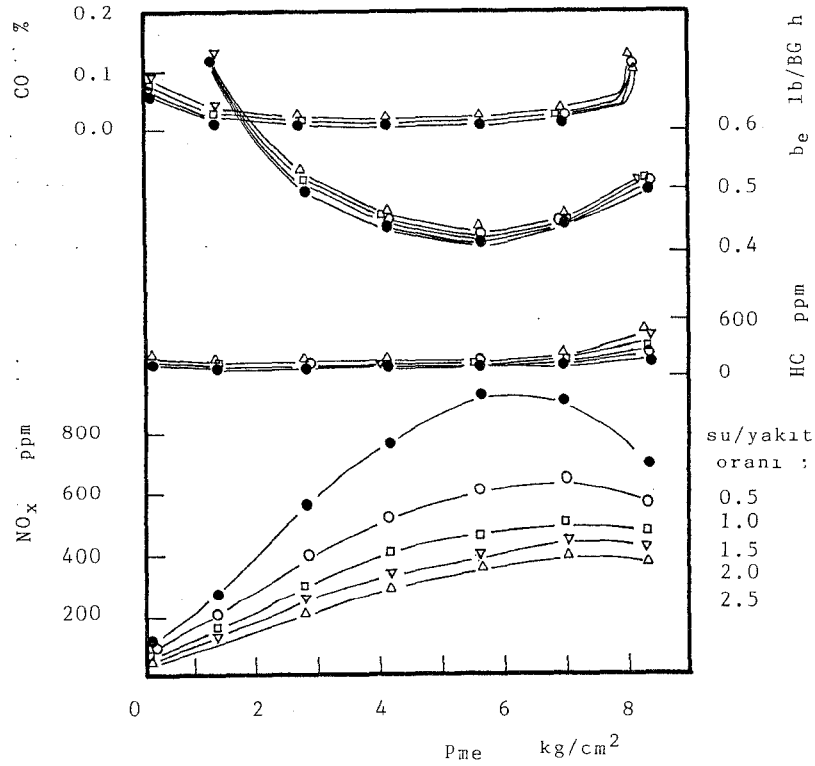
Şekil 6.13 Su püskürtme yönteminin NO_x emisyonuna etkisi.



Şekil 6.14 M motorunda su püskürtmenin emisyon etkileri.

yanma odalı dizel motorlarında su püskürtme yöntemi ön yanma odası sıcaklıklarının düşmesine neden olduğundan HC ve CO oluşumu azalmaktadır. Bu durumda da NO azalırken, özellikle tam yük bölgesinde motorun özgül yakıt tüketimi, CO ve HC emisyonu

artmaktadır (Şekil 6.15). Kirletici emisyonu azaltmak amacıyla su püskürtülmesi yöntemi çeşitli nedenlerden dolayı uygulanamamıştır. Motora ikinci bir sıvının gönderilmesi için ayrı bir sıvı deposu gerekmektedir. Bu deponun sürücü tarafından belirli aralıklarla doldurulması da gereklidir. Uygulamada bu durumun pratik açıdan sakıncaları vardır. Ayrıca motora su püskürtülmesi korozyona neden olmakta, yağlama yağını seyreltmekte ve depoda donmaktadır. Bu nedenlerden dolayı NO emisyonunun azaltılmasında su püskürtülmesi yerine EGR yöntemi tercih edilmektedir.



Şekil 6.15 Bölünmüş yanma odalı dizel motorlarında su püskürtmenin etkileri.

6.4 Egzoz Sistemindeki Önlemler

Yanma odasında alınan önlemlerle, egzoz gazları içerisindeki kirletici maddelerin mevcut yasaların öngördüğü sınırların altına indirilemediği durumlarda, egzoz sistemlerinde çeşitli önlemler

alınmaktadır. Ancak burada ana prensip, kullanılacak ek sistemin maliyetinin az olması, motor performansını etkilememesi, bakım gerektirmemesi ve emisyonu istenilen sınırların altına düşürmesidir.

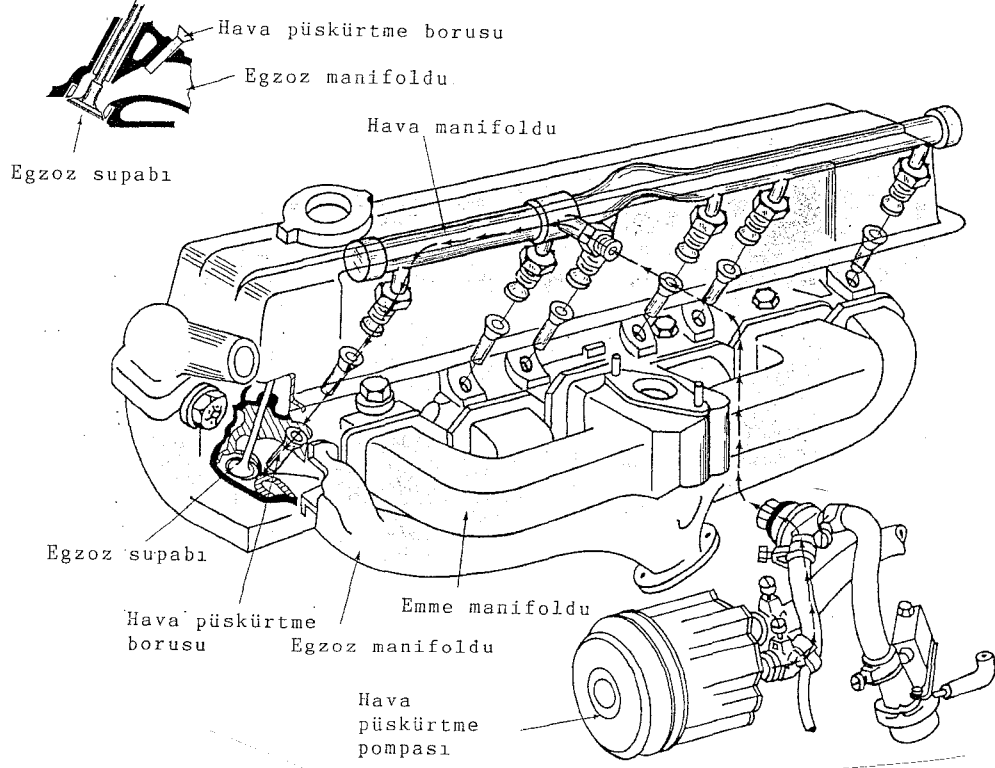
6.4.1 Termik Reaktörler

Yanma odasını terk etmiş olan egzoz gazları içerisindeki HC ve CO bileşenlerinin azaltılması amacıyla uygulanan yöntemlerden biri ilave taze havanın bu gazlar içerisine gönderilmesidir. Böylece HC'lar ve CO gönderilen ilave oksijen ile yakılarak kirletici emisyon azaltılmış olur. Hava püskürtmesi olarak adlandırılan bu yöntem Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Burada egzoz supaplarının hemen arkasına bir boru yardımıyla temiz hava gönderilmektedir. Sisteme eklenmiş olan çekvalf egzoz gazlarının bu borudan geri kaçmasını engellemektedir. Ayrıca taşıtın hız kesmesi durumunda emme manifoldundaki basınç düşüşünden kumanda alınarak, hava pompasının göndermiş olduğu havanın bir kısmı egzoz sistemi yerine hava filtresine gönderilerek egzoz manifoldu içinde geri-tutuşma oluşumu önlenir.

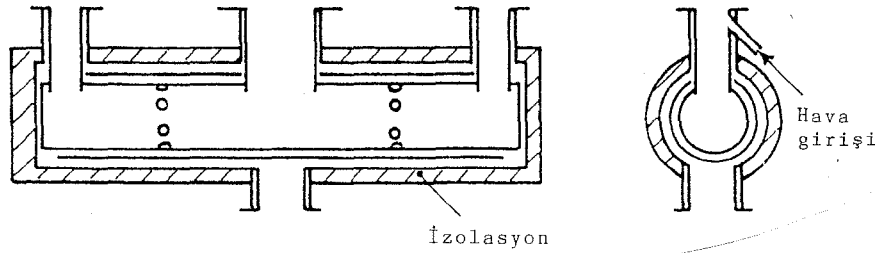
Hava püskürtme yönteminin değişik bir uygulaması da termik egzoz reaktörleridir. Termik reaktörlerde, egzoz gazları belirli bir sıcaklığa sahip ortamda, belirli bir süre bekletilerek ve sisteme ilave oksijen gönderilerek CO ve HC'ların okside olması sağlanır. Ancak termik reaktörler NO_x 'in azaltılmasında etkili olamamaktadır.

Termik reaktörlerin ilk uygulamalarında egzoz gazları, egzoz sistemindeki bir ikinci yanma odasında tekrar bujili bir ateşleme sistemi ile yakılmaktaydı. Ancak sonraki uygulamalarda, bu ortama ilave hava gönderilerek ve yüksek sıcaklıklar korunarak bujiye gerek olmaksızın oksidasyon işleminin gerçekleştirilmesi yoluna gidildi. Termik reaktörlerin verimini etkileyen parametrelerin başında sıcaklık ve mevcut oksijen miktarı gelmektedir. Ayrıca reaksiyon odasında gazların kalış süresi de oksidasyon işleminin tamamlanması açısından önemlidir.

Bir termik reaktörün yapısı Şekil 6.17'de görülmektedir. Burada

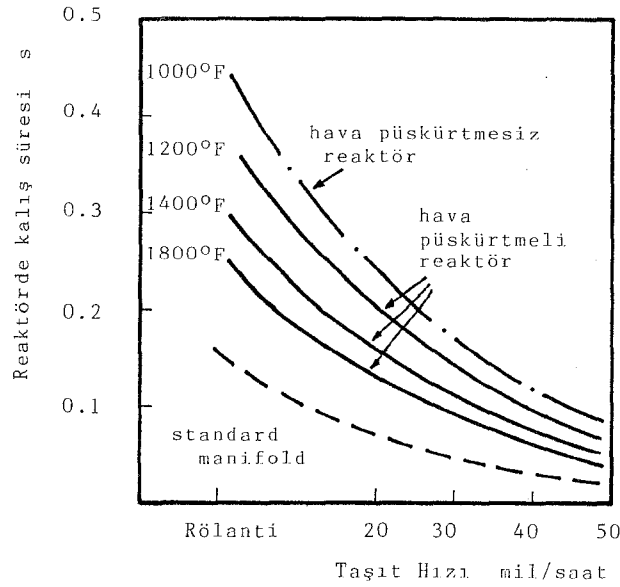


Şekil 6.16 Hava püskürtme sistemi.



Şekil 6.17 Termik reaktör sistemi.

çeşitli silindirlerden gelen egzoz gazları, izole edilmiş orta kolektörde toplanmaktadır. Kolektör girişinden sisteme ek hava gönderilmektedir. Buradaki gazlar çevresel açılmış deliklerden dışarı çıkarak önce kolektörün uç kısımlarına yollanmakta, daha sonra da merkezdeki çıkıştan atmosfere atılmaktadır. Gazların reaktörde kalış süresi sistemin hacmi, gazların debisi ve sıcaklıklar ile belirlenmektedir. Normalde 1000 cm^3 olan bir egzoz sistemi hacmi, ortalama bir termik reaktör için 3000 cm^3 olmaktadır. Buna göre reaktörde kalış süresi de uzamaktadır (Şekil 6.18). HC emisyonlarını giriş değerine göre %50 azaltmak için termik reaktörde, yaklaşık 700° C 'da 50 - 100 ms'lik kalış süresi gerekmektedir. Sıcaklık $750 - 800^\circ \text{ C}$ mertebelerine ulaştığında ise HC'ların çoğu okside olacaktır. Egzoz gazları içindeki CO'lar ise sıcaklık yükseldikçe CO_2 şekline dönüşecektir. Ancak CO'nun oksidasyonu, yaklaşık 850° C mertebelerinde sıcaklık gerektirmektedir.



Şekil 6.18 Termik reaktörde egzoz gazlarının kalış süresi.

Taşıtların ivmelenmesi sırasında, egzoz gazlarının debisinde artış olacağından, bu artışa ters orantılı olarak, gazların reaktördeki kalış süreleri azalmaktadır. Ancak ivmelenme durumunda karışım

zenginleştirildiği için HC ve CO emisyonları da aynı zamanda artış gösterecektir. Bu durumda termik reaktörün verimi azalacaktır.

Motorun çeşitli işletme koşullarına ve konstrüksiyonuna bağlı olarak egzoz sıcaklıkları değişmektedir. Örneğin sıkıştırma oranının düşük olması, ateşlemenin geç yapılması, karışım oranının stokiyometrik şartların bir miktar zengin tarafında bulunması gibi durumlarda egzoz sıcaklıkları yükselir. Taşıtın hız durumuna göre de bu sıcaklıklar değişmektedir. İlk geliştirilen termik reaktörlerin verimli çalışması amacıyla, motorun zengin karışımla çalıştırılması ve ilave hava ile de oksidasyonun sağlanması yoluna gidilmiştir. Bu sistemde HFK değerleri 0.8 - 0.9 mertebelerinde tutulmaktadır. Böylece zengin karışımın yanması sonucu egzoz gazları arasında bulunan fazla miktardaki CO'nun daha sonraki oksidasyonu sırasında oluşan yüksek sıcaklıklardan yararlanılmakta, ancak yakıt tüketimindeki % 10 - 20 mertebelerine ulaşan artış da önlenememektedir.

Daha sonraki uygulamalarda zengin karışimli termik reaktörler yerine fakir karışimli termik reaktörler tercih edilmiştir. Bu sistemde ise HFK 1.1 - 1.2 mertebelerinde tutulmaktadır. Böylece egzoz gazları içindeki bileşenlerin oksidasyonu için ilave havaya gerek kalmamaktadır. Ancak oksidasyon reaksiyonları için gerekli yüksek sıcaklıkların oluşumu geç ateşleme ile sağlandığından motordan elde edilecek maksimum güçte önemli miktarda azalma olmaktadır. Ayrıca HFK'nın 1.1 - 1.2 değerlerinde NO_x emisyonu da artış göstermektedir.

Çeşitli sakıncalarından dolayı, sonraki yıllarda termik reaktörler yerlerini katalitik reaktörlere bırakmıştır.

6.4.2 Katalitik Reaktörler

Egzoz gazları içerisindeki kirletici maddelerin azaltılmasının bir diğer yolu katalitik reaktörlerin kullanılmasıdır. Termik reaktörlerin, NO_x için uygulanamamaları, motorun gücünü azaltmaları veya yakıt tüketimini arttırmaları gibi kısıtlı uygulama olanakları nedeniyle, daha dar sınırlar getiren emisyon standartlarını karşılamak amacıyla katalitik egzoz reaktörlerinin

kullanımı önem kazanmıştır. Bu tür reaktörlerin kullanımı A.B.D.'de 1975 model taşıtlarla birlikte 1974 yılı sonlarında ve Japonya'da 1976 yılı Nisan ayında başlamıştır.

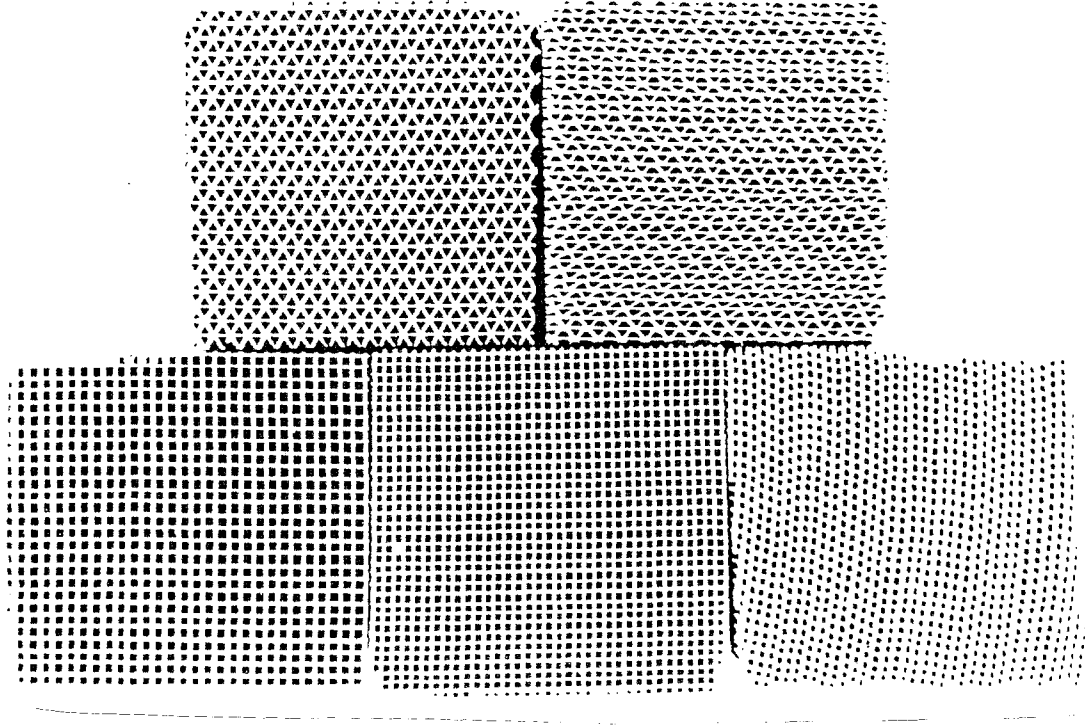
Katalitik reaktörler yapısal olarak, katalizörün şeklini veren en alttaki taşıyıcı matris, bunun üzerinde gözenekliliği sağlayan ve özgül dış yüzeyi çok büyük olan ($25 \text{ m}^2/\text{g}$) ara tabaka ve en üstteki çok ince soy metal tabakasından oluşmaktadır. HC, CO ve NO_x içeren egzoz gazları matrisin kanalları arasından geçerken, ara tabaka gözeneklerinde tutulmakta ve soy metal tabakası yüzeyinde oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları ile arıtılmaktadır. Katalizörler, taşıyıcı matris elemanın yapısına göre üç grupta toplanabilir:

a) Seramik monoblok taşıyıcı matrisli katalizör

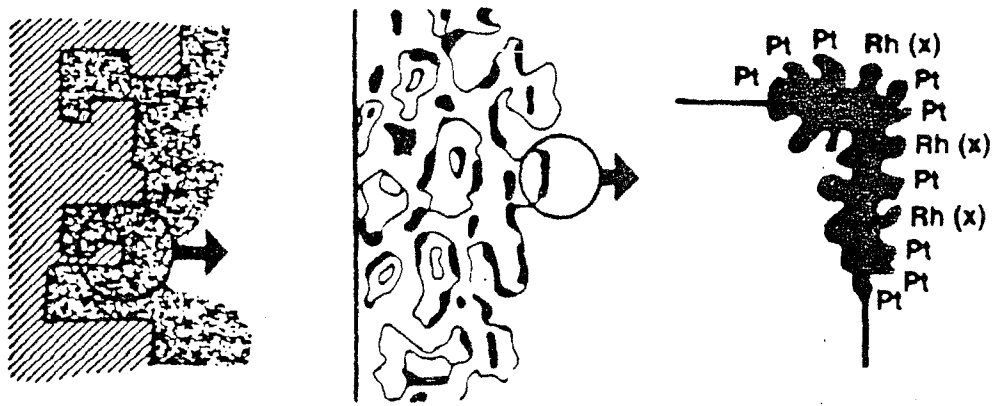
Bu tür katalizörler, içerisinden egzoz gazlarının geçebileceği kanallar bulunan seramik petek gövdeden oluşmaktadır. Petek gövdeli matris yapımında magnezyum-alüminyum silikat'tan oluşan Cordierit malzeme kullanılmakta ve kalıptan çekme yöntemiyle petek üretilmektedir. Bu malzemenin ısıl genleşme katsayısı çok düşük olup, ısıl şok mukavemeti fazladır.

Seramik monoblok taşıyıcı matrisler kullanım alanlarına göre kanal yapılarında, kanal sayısı yoğunluklarında ve dış geometrik boyutlarında farklılık gösterirler (Şekil 6.19). Halen kullanılmakta olan katalizörlerde kanal sayısı yoğunluğu $400/\text{in}^2$ mertebesindedir. Bu kanalların cidar kalınlığı ise 0.15 - 0.20 mm arasında bulunmaktadır. Taşıyıcı matris elemanın üstü $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ malzemedен oluşan bir ara tabaka ile kaplanmaktadır. Katalizör etkinliğini arttırmak amacıyla oksit ara tabakaya ayrıca toprakalkali madenler de katılmaktadır. Ara tabakanın üstü de soy metal ile kaplanır (Şekil 6.20). Ara tabakanın etkisi ile katalitik etkili dış yüzey alanı önemli ölçüde büyümektedir. Böylece 1 litre hacimli katalizörün dış yüzey alanı $20\ 000 \text{ m}^2$ 'ye ulaşmaktadır.

Oksidasyon katalizörlerinde soy metal olarak platin madeni veya platin-paladyum karışımı kullanılır. Oksidasyon ve redüksiyon



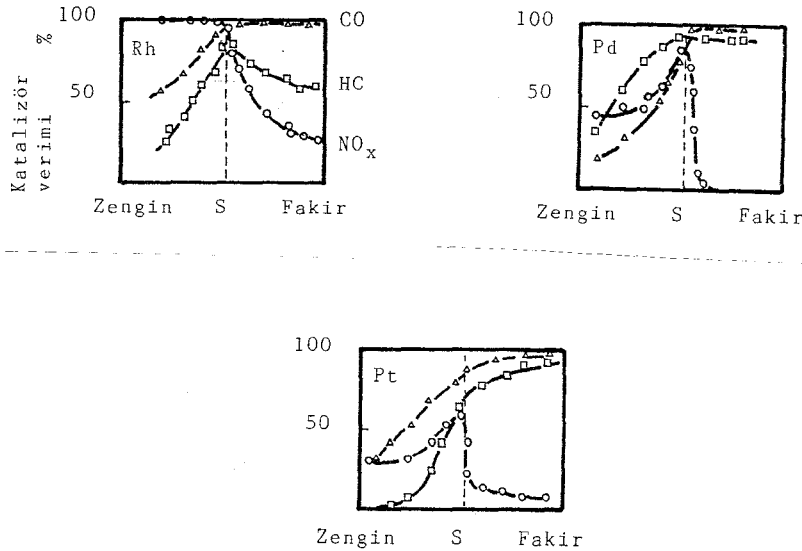
Şekil 6.19 Seramik monoblok taşıyıcı matrisli katalizörlerde çeşitli kanal kesitleri.



Şekil 6.20 Seramik monoblok taşıyıcı matrisli katalizörün yapısı.

katalizörlerinde (3-fonksiyonlu katalizörlerde) ise rodyum, platin ve paladyum gibi soy metaller ile birlikte soy olmayan çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Taşıtlarda kullanılan reaktörlerdeki soy metal miktarı, araç başına 1 - 2 g mertebelerindedir. Araç hurdaya çıktığında, bu soy metalin büyük bir kısmı tekrar kullanılabilir.

Katalizörlerde kullanılan soy metallere platin daha pahalı olduğu ve daha fazla malzeme gerektirdiği halde ilk çıkan katalizörlerde tercih edilmiştir, çünkü HFK'nın hassas olarak ayarlanmasını gerektirmemektedir (Şekil 6.21). Ancak hassas olarak ayarlanan hava/yakıt oranı için Rh ve Pd daha ekonomik olmaktadır. Özellikle çok fakir karışımlı motorlar için, NO_x emisyonunun düşük olması nedeniyle Rh ve Pd kullanımı daha uygun olacaktır.



Şekil 6.21 HFK'nın katalizör verimine etkisi.

Monoblok katalizörler örme tel veya yüksek sıcaklığa dayanıklı elyaf tabakasına sarıldıktan sonra saçtan yapılmış kılıf içerisine yerleştirilirler. Bu sistemin tümü katalitik reaktör olarak adlandırılır.

b) Küresel tanecikli katalizörler

Küresel tanecikli katalizörler direkt olarak $\gamma-Al_2O_3$ malzemedendir.

oluşan küresel veya çubuk şeklindeki taneciklerden meydana gelmektedir. Bu nedenle ayrıca bir ara tabaka ile kaplanmalarına gerek yoktur. Bunlar da soy metallere veya çeşitli yardımcı maddelerle (promotor) aktifleştirilirler. Küresel tanecikli katalizörler, seramik monoblok katalizörlere oranla ısıya dayanıklılık ve mukavemet yönünden daha avantajlıdır. Ayrıca bu tanecikler kolayca değiştirilebildiğinden, katalizörün verimi düştüğünde (ömrünün bitmesi nedeniyle), sadece taneciklerin değiştirilmesi yeterli olmaktadır. Ancak daha ağır olmaları ve çalışma sıcaklıklarının daha yüksek olması gibi sakıncaları vardır.

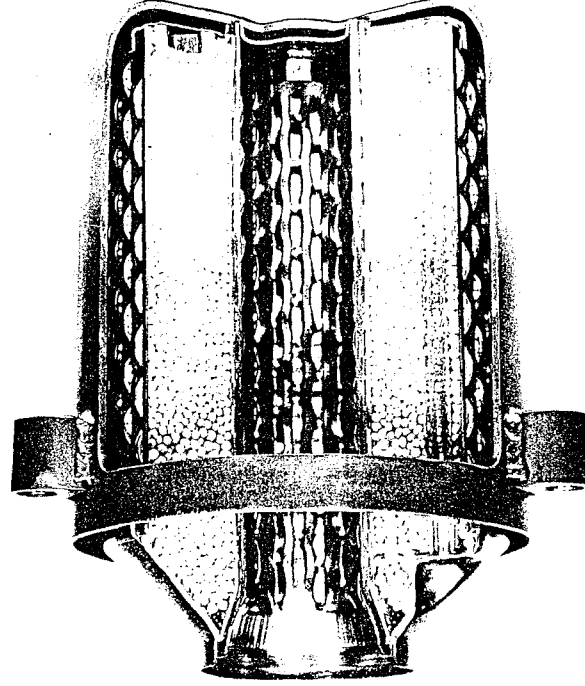
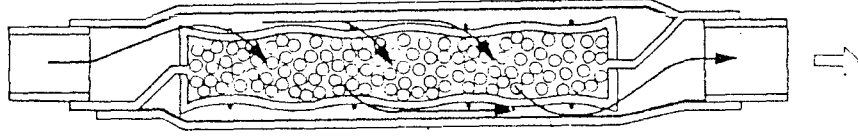
Küresel tanecikli katalizörlerde, sisteme giren egzoz gazları taneciklerin bulunduğu bölümden geçtikten sonra arıtılarak dışarı atılmaktadır (Şekil 6.22). Sol üstten giren egzoz gazlarının sistemi sağ alt köşeden terk ettiği (Şekil 6.22 a) veya merkezden giren gazların çevresel olarak dışarı çıkartıldığı (Şekil 6.22 b) çeşitli tasarımlar mevcuttur.

Bu sistemin uygulanışı 1981 yılından sonra azalmış ve yerini monoblok taşıyıcı matrislere bırakmıştır.

c) Metal monoblok taşıyıcı matrisli katalizörler

Metal monoblok taşıyıcılar düz saç levhaların sinüs eğrisine benzer şekilde şekillendirilmesi ile elde edilmektedir. Daha sonra bu saç levhalar rulo haline getirilip lehimlenmektedir. Bu amaçla ısıya dayanıklı malzeme olarak ferritlenmiş çelik kullanılmaktadır (Şekil 6.23).

Bu tür katalizörler daha düşük ısı kapasitesine sahip olup, egzoz gazları direnci açısından karşı basınçları düşük ve hacimleri de daha küçüktür. Bu nedenle direkt egzoz manifoldunda, motora yakın bir konuma monte edilebilirler. Ayrıca bu özelliklerinden dolayı bazı sistemlerde, ilave olarak ana katalizörün önünde, motorun ısınma süresindeki verimi arttırmak amacıyla kullanılırlar. Metal taşıyıcılar, seramik taşıyıcılara oranla aynı dönüştürme verimini %50 daha küçük hacimle sağlayabilmektedir. Metal taşıyıcı matrisli katalizörlerde de imalat açısından ara kaplama tabakası

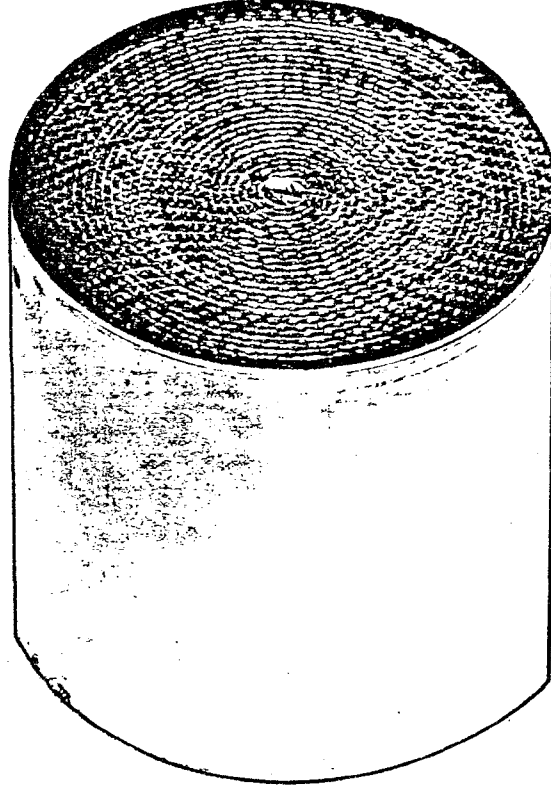


Şekil 6.22 Küresel tanecikli katalizör.

gerekmektedir. Ancak bu kaplama işlemi için özel yöntemlere gerek vardır.

Katalizörler taşıt üzerinde çeşitli titreşimlere maruz kaldıkları gibi, ısıl şokdan ve yüksek sıcaklıklardan da etkilenmektedirler. Ayrıca benzinin ve motor yağlama yağının içindeki katkı maddeleri de katalizör zehirlenmesine neden olarak kullanma süresi artıkça, katalizör etkinliğini azaltmaktadır. Ancak, örneğin A.B.D.'de EPA - Çevre Koruma Birimi tarafından katalizörün özelliklerini 50 000 mil'lik süre için korunması şartı getirilmiştir.

Motorda, bujide ateşleme olmaması gibi durumlarda, yakıtın tümü



Şekil 6.23 Metal monoblok taşıyıcı matrisli katalizör.

katalizörde yanacağından, katalitik reaktördeki aşırı sıcaklık artışı Al_2O_3 ara tabakasının dış yüzeylerinin küçülmesine veya soy metallerde kristal büyümesine neden olmaktadır. Katalizöre zararlı etki eden parametre sadece sıcaklık seviyesi olmayıp, zaman x sıcaklık değeridir. Mevcut teknoloji içerisinde $1000^{\circ}C$ 'a kadar yüksek sıcaklıklara ancak kısa süreler için izin verilebilmektedir.

Yakıtların ve motor yağlama yağının içinde bulunan katkı maddeleri, oksit ara tabaka ile, bu tabakanın içindeki yardımcı maddelerle (promoter) ve soy metallerle reaksiyona girerek zehirlenmeye neden olur. Ayrıca fiziksel zehirlenme olarak adlandırılan, katkı maddelerinin katalizördeki gözenekleri tıkaması olayı da mevcuttur. Kurşun ve bileşimleri fiziksel zehirlenmeye neden oldukları için katalizörlü taşıtlarda kurşun

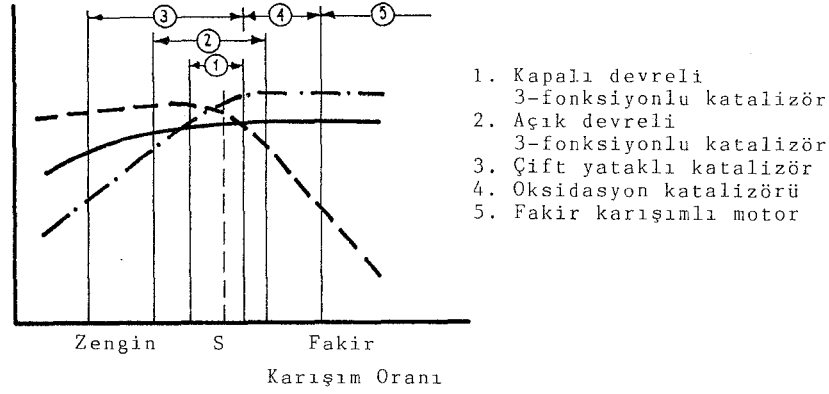
Tablo 6.1 Seramik ve Metal Taşıyıcı Matrisli Katalizörlerin Karşılaştırılması.

	S E R A M İ K			M E T A L	
inç ² 'deki hücre sayısı	200	300	400	450	500
cidar kalınlığı mm	0.28	0.30	0.05	0.05	0.05
hücre kesit alanı mm ²	2.3	1.4	1.5	1.3	1.1
yüzey/hacim oranı cm ⁻¹	18.9	22.1	32.3	33.9	35.6
geçiş alanı %	70	60	89	88	86

içeren benzinin kullanımı kısıtlanmıştır. Kurşunsuz benzin olarak adlandırılan benzin içinde de bir miktar kurşun mevcuttur. Bu miktar 51607 sayılı DIN standardına göre 10 mg-kurşun/litre ve A.B.D. yönetmeliğine göre 13 mg-kurşun/litre değerindedir. Ancak A.B.D.'de kullanılan benzin içindeki mevcut kurşun miktarı yaklaşık 1 mg/litre mertebesine indirilmiştir. Kurşuna dayanıklı katalizörler de ayrıca geliştirilmekte olup, bu durumda kullanılabilen kurşun katkısı 0.15 g/litre mertebelerindedir. Bu tür katalizörlerde genellikle metal taşıyıcı matris elemanı kullanılmaktadır.

Yağların içindeki katkı maddeleri katalizörlerde, fosfor, kalsiyum ve çinko birikimine neden olmaktadır. Ancak bunlar tıkanmaya neden

olacak miktara ulaşmadıkları sürece, katalizörün aktifliğini belirgin ölçüde etkilemezler.



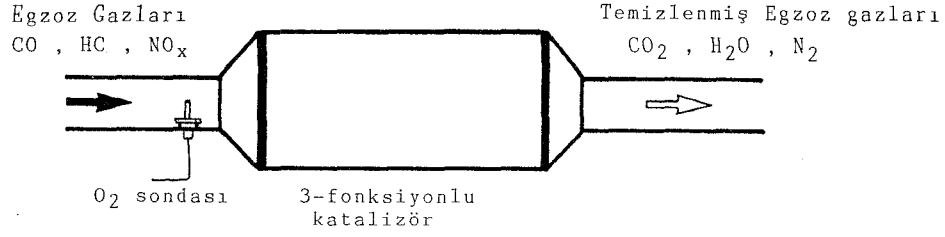
Şekil 6.24 Katalitik reaktör sistemleri.

Benzin motorlarında, egzoz gazlarının arıtılması işleminde 5 ayrı çeşit katalizör sistemi kullanılmaktadır (Şekil 6.24). Hangi katalizör sisteminin kullanılacağı motorun tipine, karışım hazırlama yöntemine ve mevcut egzoz gazları emisyonu standartlarına göre değişmektedir :

a) Kapalı devreli 3-fonksiyonlu katalizör

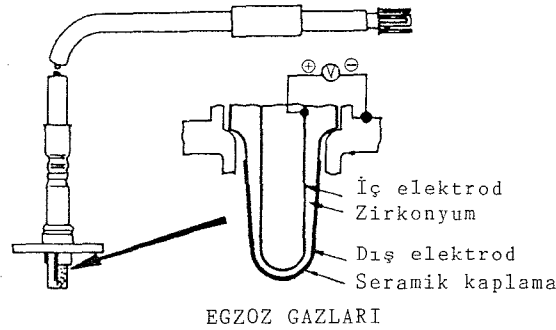
Kapalı devreli 3-fonksiyonlu katalizörde egzoz gazları reaktöre direkt olarak yollanır. Bu yöntemde HC, CO ve NO_x aynı zamanda arıtılmaktadır. Ancak bu işlemin yüksek verimle yapılabilmesi için motorun yaklaşık stokiyometrik karışım oranı ile (% 0.5 toleransla) çalışıyor olması gerekmektedir. Bu amaçla yakıt sistemi elektronik kapalı devre (geri beslemeli devre) ile kontrol edilmektedir. Bu sistemde egzoz gazları içindeki O₂ miktarı, oksijen sondası ile ölçülerek karışımın zengin veya fakir oluşuna göre yakıt sisteminde HFK tam stokiyometrik değerde olacak şekilde düzeltme yapılmaktadır (Şekil 6.25).

Katalizörün önünde bulunan oksijen sondası elektrokimyasal yöntemlerle egzoz gazları içinde bulunan oksijen miktarını ölçmekte ve böylece ilk karışımın zengin veya fakir oluşuna karar



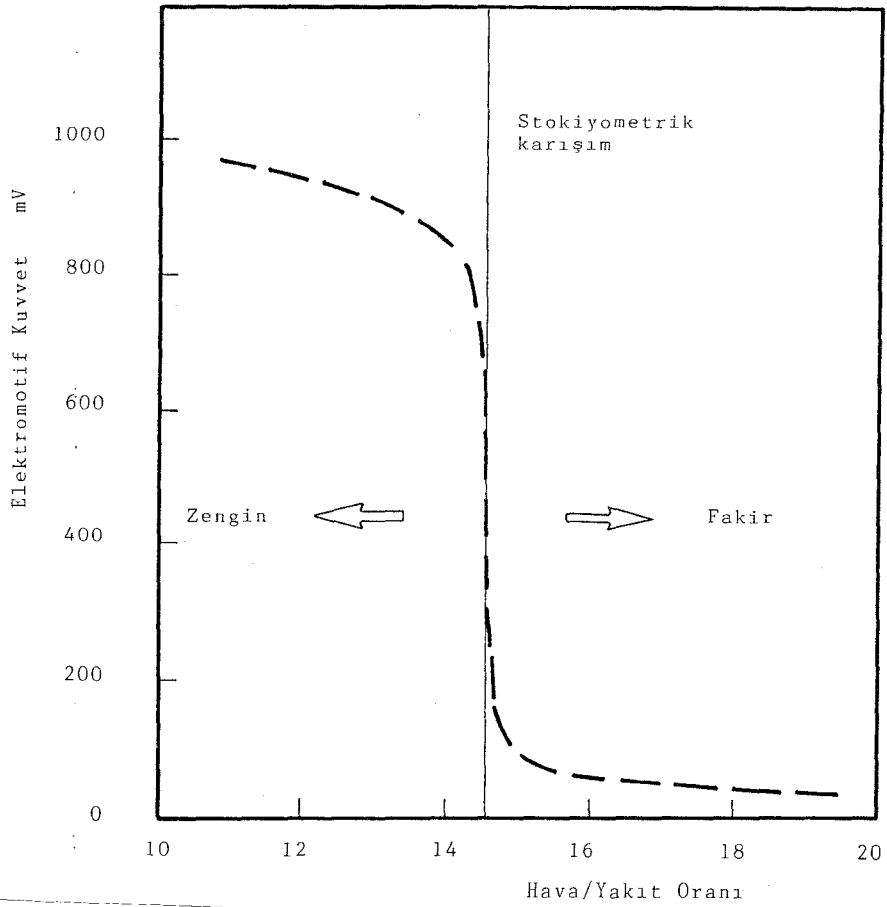
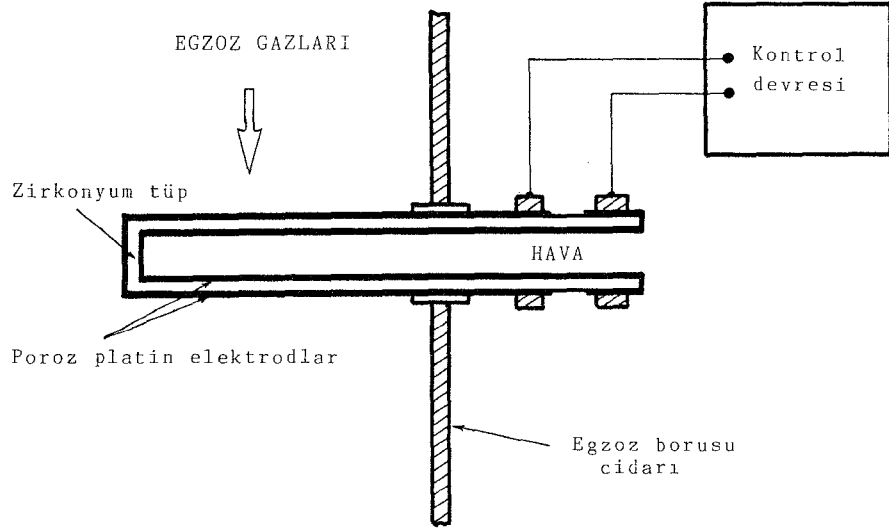
Şekil 6.25 Kapalı devreli 3-fonksiyonlu katalizörün çalışma şeması.

verilmektedir. Oksijen sondası zirkonyum oksit, ZrO_2 ve yitriyum oksit, Y_2O_3 karışımından oluşan katı elektrolitli bir tüp şeklindedir (Şekil 6.26). Bu tüp içerisinde ise atmosfere açık olarak hava bulunmaktadır. İçinde bir miktar oksijen bulunduran egzoz gazları içerisine tüp sokulduğunda iç ve dış cidarlar arasında oluşan elektromotif kuvvet sonucu meydana gelen gerilim ölçülerek O_2 miktarı ve buna karşı gelen HFK belirlenebilmektedir (Şekil 6.27).



Şekil 6.26 Oksijen sondası.

Üç fonksiyonlu katalizörlerin verimli çalışabilmeleri, her üç kirletici bileşeni de aynı zamanda arıtabilmeleri için HFK'nın stokiyometrik oranda bulunması gerekmektedir. Pratikte bu değer ± 0.5 'lik bir sınır içinde bulunmaktadır (Şekil 6.28). Böylece

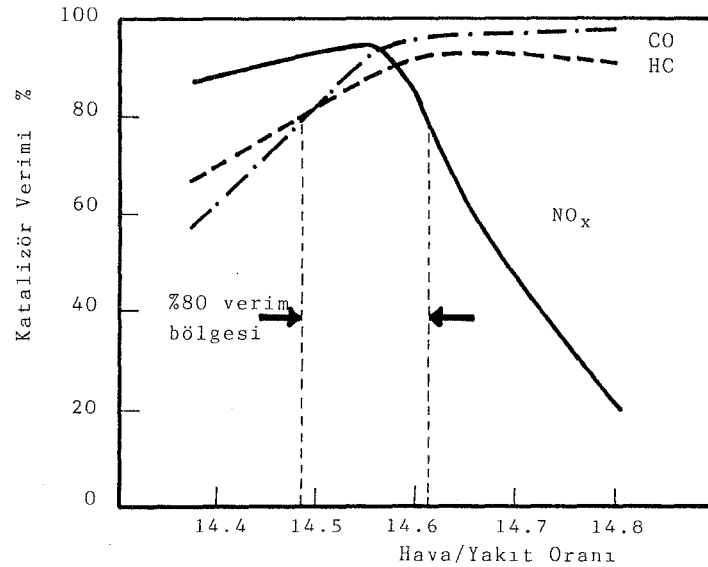


Şekil 6.27 Oksijen sondasının HFK'na bağlı olarak çalışması.

katalizörün en az %80 verimle çalışması sağlanmaktadır.

b) Açık devreli üç fonksiyonlu katalizör

Bu sistemde üç fonksiyonlu katalizör kullanılmakta, ancak yakıt/hava oranı geri beslemeli bir devre ile ayarlanmamaktadır. Bu nedenle sistemin tam verimle çalışması mümkün olmamaktadır. Ancak eski araçlara sonradan takılan bu sistemle emisyon miktarı yaklaşık %50 oranında azaltılabilmektedir.

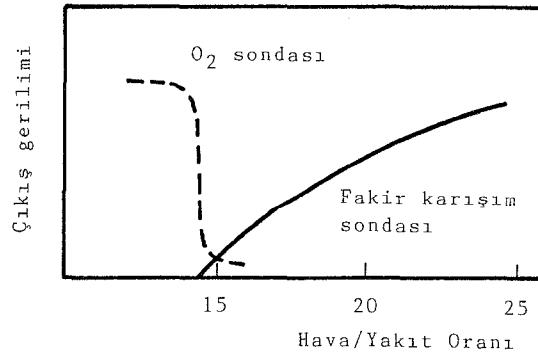
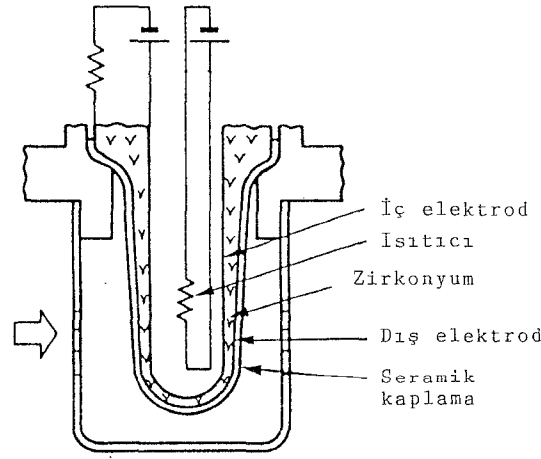


Şekil 6.28 Katalizör veriminin HFK'ya göre değişimi.

c) Çift yataklı katalizör

Bu sistemde iki ayrı katalizör ard arda yerleştirilmektedir. Bunlardan ilki çok fonksiyonlu katalizör, ikincisi ise oksidasyon katalizörüdür. İlk katalizör özellikle NO_x'in azaltılmasını sağlamaktadır. Daha sonra sisteme sekonder hava eklenerek hidrokarbonlar ve karbonmonoksit oksitlenmektedir. Bu sistem HFK'ndaki değişimlerden fazla etkilenmediği için karışımın hassas olarak kontrolünü gerektirmez.

için çevri hareketi verilmektedir. Bu amaçla, üç-fonksiyonlu katalizör sistemlerinde HFK=1 sınırında kullanılan O_2 sondası yerine, Fakir Karışım Sondası geliştirilmiştir (Şekil 6.30). Geliştirilen bu sistemde hava/yakıt oranı 22'nin üzerindeki değerlere kadar çıkarılmış ve sonuçta NO_x emisyonu, standartların öngördüğü değerlerin altına düşürülürken, yakıt tüketimi de %10-15 dolaylarında azaltılmıştır. Ancak bu arada artış gösteren HC emisyonunun azaltılması için egzoz sistemine oksidasyon katalizörü eklemek gerekmektedir. Fakir karışımla çalışan bu motorlarda, egzoz gazları içinde O_2 bulunduğundan, oksidasyon katalizöründe sekonder havaya gerek olmamaktadır.

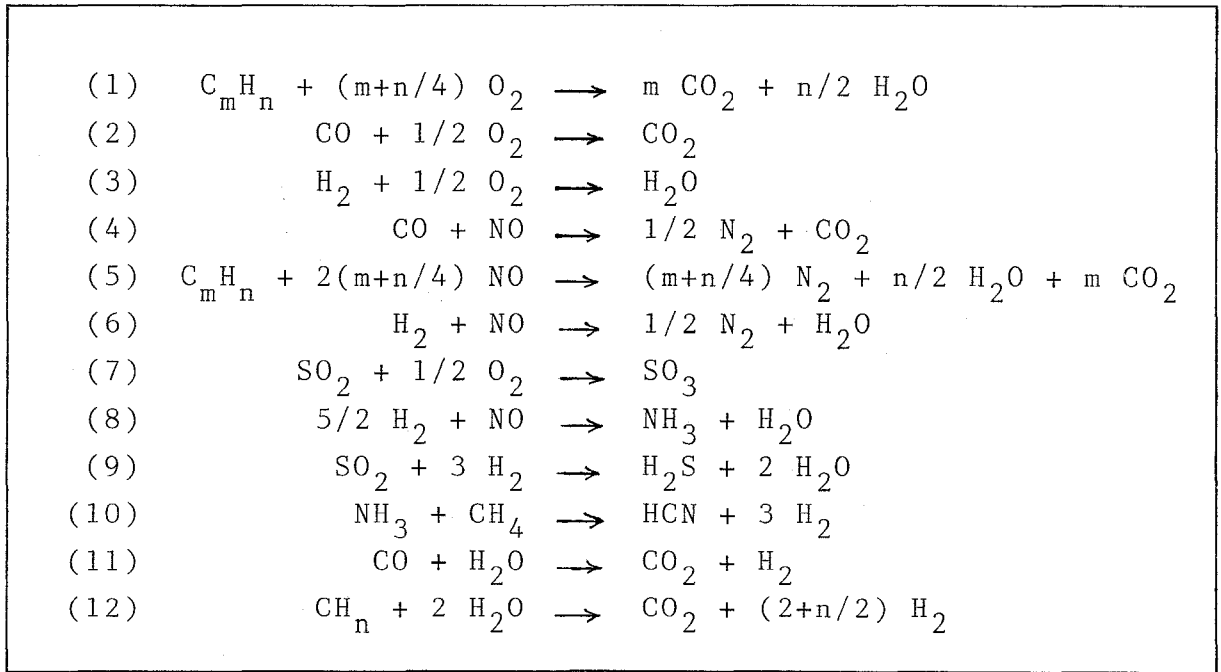


Şekil 6.30 Fakir karışım sondası.

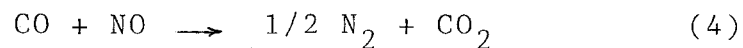
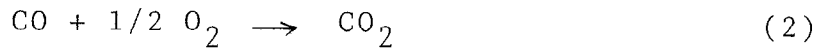
6.4.3 Egzoz Gazlarının Katalitik Arıtılmasında Kimyasal Reaksiyonlar

Benzin motorlarında egzoz gazları içerisindeki kirletici maddelerin katalitik yöntemlerle arıtılması sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar Tablo 6.2'de verilmiştir. Egzoz gazları içerisindeki hidrokarbonlar çok sayıda farklı bileşimden oluşmaktadır. Bu nedenle değişik hızda oksitlenirler. Doymuş hidrokarbonlar ve özellikle metan gazı en yavaş reaksiyonu oluşturmaktadır. Doymamış hidrokarbonlar, oksijenli organik maddeler ve aromatik bileşimler orta hızlı reaksiyon oluşturmaktadır. Karbonmonoksit ve hidrojen ise çok hızlı reaksiyon oluşturmaktadır. Katalizörün görevi, egzoz gazları içerisindeki zararlı bileşenleri CO₂, H₂O ve N₂ gibi çevreye zararsız maddelere dönüştürmektir.

Tablo 6.2 Katalitik reaktörlerdeki kimyasal reaksiyonlar



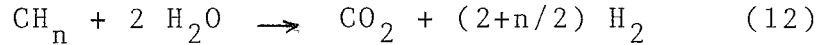
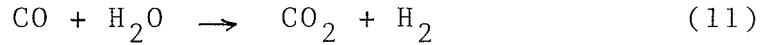
Üç-fonksiyonlu katalizörlerde Tablo 6.2'deki (2) ve (4) numaralı reaksiyonlarla CO dönüştürülmektedir :



Çift yataklı katalizörde ayrı ayrı ve ard arda meydana gelen bu

iki reaksiyon, üç-fonksiyonlu katalizörlerde aynı anda gerçekleşmektedir. Bu nedenle sistem her iki reaksiyonun da aynı anda ve yeterli hızda meydana gelmesini sağlayacak şekilde olmalıdır. Motorun yanma odasına gönderilen karışım fakirleşirse, egzoz gazları içindeki oksijen miktarı artacak ve (2) numaralı reaksiyon daha ağır basacaktır. Bu durumda, daha yavaş oluşan (4) numaralı reaksiyon için yeterince CO kalmayacaktır. Sonuç olarak NO dönüşüm miktarı azalacaktır. Karışım zenginleştirildiğinde ise, oksijen azlığı nedeniyle CO ve HC'ların dönüştürülmesi için yeterli NO ve O₂ bulunmayacaktır. Bu nedenle üç-fonksiyonlu katalizörler HFK=1 civarında dar bir bölgede çalışmak zorundadır. Bu sınırın genişletilmesi için, rodyumun mevcut olan oksijen depolama özelliği, γ -Al₂O₃ ara tabaka maddesinin yüzeyine oksitlerin yerleştirilmesi ile artırılmıştır. Böylece O₂ azlığı durumunda, kısa bir zaman için HC ve CO oksitlenmesi mümkün olmaktadır. Diğer taraftan fakir karışım durumunda ise bu tabaka oksijeni kısmen kendi bünyesine çekerek (2) numaralı reaksiyonu bir miktar frenleyebilmektedir.

Zengin karışımlar için diğer bir yöntem de su gazı, (11) ve hidrokarbon, (12) dönüşüm reaksiyonlarını hızlandıracak katalizör geliştirilmesidir :



Egzoz gazları içerisindeki oksijen miktarının az olduğu durumlarda bile, yanabilir zararlı maddelerin bir kısmı bol miktarda mevcut su buharı ile oksitlenebilmektedir.

Tablo 6.2'de bulunan (7)-(10) numaralı reaksiyonlar çevre için tamamen nötr olmayan maddeler oluşturmaktadır. İkincil çevre kirliliği olarak adlandırılan bu olay mevcut koşullarda önemli bir sorun yaratmamaktadır.

6.4.4 Dizel Motorlarında Egzoz Gazlarının Arıtılması

Dizel motorlarında egzoz gazları içerisindeki bileşenler arasında CO, HC ve NO_x'e ilaveten partiküller de önem taşımaktadır. A.B.D.'de dizel motorlu taşıtlar için 1987 sonrasında 0.2 g/mil ile sınırlama getiren standardın sağlanması gerekmektedir. Mevcut

NO_x limitleri aşılmadan bu durumun sağlanması ancak orta boy motorların kullanıldığı hafif araçlarla mümkün olmaktadır. AT ülkelerinde ise toplam ağırlığı 3500 kg'ı geçmeyen dizel motorlu otomobiller için, benzinli otomobillerde olduğu gibi ECE R 15/04 standardı uygulanmakta olduğundan egzoz arıtma sistemlerine gerek duyulmamaktadır.

Dizel motorlarında kullanılan katalitik reaktörler çeşitli guruplara ayrılmaktadır.

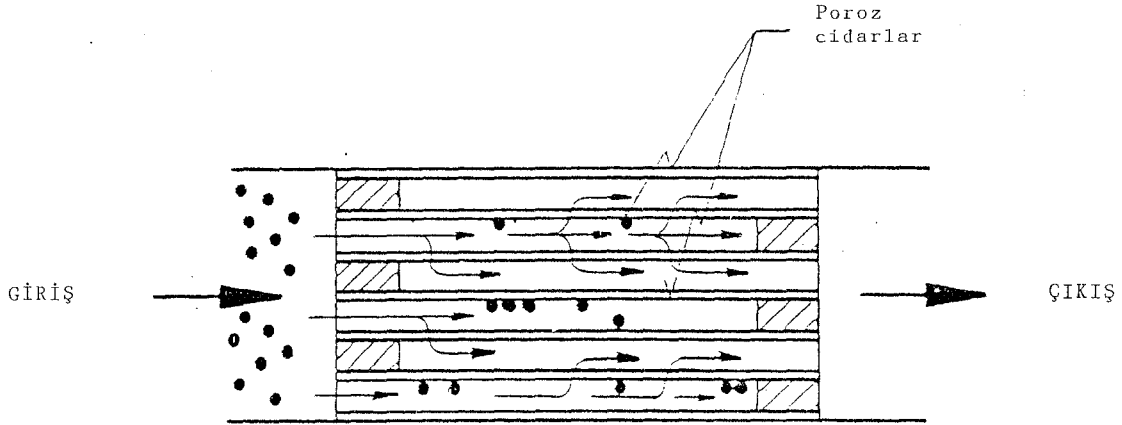
a) Oksidasyon katalizörü

Genellikle dizel motorları fakir karışımla çalıştırdıkları için, iyi ayarlanmış bir motorda HC ve CO emisyonu açısından bir sorun bulunmamaktadır. Ancak EGR veya geç püskürtme gibi başka kontrol yöntemleri uygulandığında artan HC ve CO emisyonunun düşürülmesi için, genelde HFK değerleri de büyük olduğundan monoblok oksidasyon katalizörleri kullanılmaktadır. Ancak bu yöntem NO_x için uygulanmadığından, EGR ile NO_x'in azaltılması yöntemi kullanılmaktadır. Bu durumda da hem yakıt tüketimi artış göstermekte, hem de partikül emisyonu artmaktadır.

b) Katalitik kaplamalı monoblok filtre

Dizel motorlarında egzoz gazları içerisinde bulunan partiküller, yerel karbon/oksijen oranı 0.5 değerini geçtiğinde meydana gelen katı tanelerden ve bunlara yapışmış uçucu maddelerden oluşmaktadır. Bu uçucu maddeler buharlaşma noktaları çok yüksek olan hidrokarbonlardan meydana gelmekte ve çözülür organik madde şeklinde tanımlanmaktadır. Yanma sıcaklığı 500° C değerinin üzerine ulaştığında oluşan bu katı tanecikler, 100 - 800 Å çapındaki küreler şeklindedir. Bu sıcaklığın daha altına düşüldüğünde bu küresel tanecikler, yanmamış HC'lar, oksijene olmuş HC'lar (ketonlar, esterler, eter, organik asit vb.), polinükleer aromatik HC'lar ve inorganik bileşenler (SO₂, NO₂, H₂SO₄ vb.) türünden maddelerle kaplanır. Karbon taneciklerine ayrıca sülfatlar, metal oksitler ve fosfatlar da yapışık olabilir. Karbon tanecikleri kendi başlarına zararlı maddeler olarak tanımlanmamakla birlikte, üzerlerine yapışık olan, aromatikler türündeki HC'lar kanser yapıcı maddeler gurubuna girmektedir.

Partikül emisyonunu azaltmak amacıyla radyal akımlı veya cidardan akımlı filtreler kullanılmaktadır (Şekil 6.31). Bu filtrelerde takılarak toplanan karbon taneciklerinin daha sonra yakılarak filtrenin rejenere olması gerekmektedir. Ancak dizel egzoz gazlarının soğuk olması (200 - 500 °C), bu partiküllerin yanabileceği sıcaklıkların (500 - 600 °C) sağlanmasını zorlaştırır. Bu nedenle çeşitli katalizörler kullanılarak, karbon taneciklerinin 80 - 200 °C kadar düşük sıcaklıklarda tutuşması sağlanabilmektedir. Bu durum O₂ konsantrasyonu ile orantılı olarak değişmektedir.



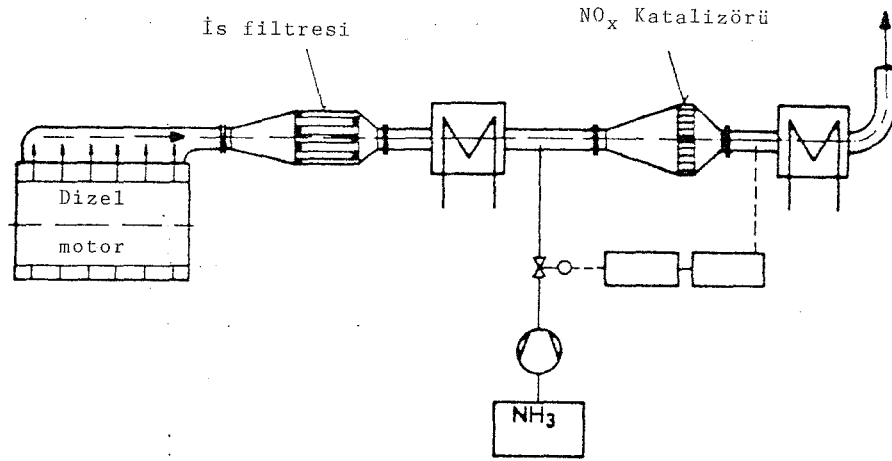
Şekil 6.31 Partikül filtresi.

Oksidasyon katalizörü ile birlikte çalışma durumunda, HC ve CO'nun katalitik reaksiyonu sonucu açığa çıkan ısı, partiküllerin daha kolay tutuşmasını da sağlamaktadır. Bu sistem A.B.D. Kaliforniya'da 1986 model dizel motorlu taşıtlarda kullanılmaya başlanmıştır.

c) NO_x için selektif katalitik redüksiyon sistemi

Dizel motorları egzoz gazları içinde bol miktarda oksijen bulunduğundan, normal olarak katalitik reaktörlerin kullanımı uygun olmamaktadır. Ancak özellikle sabit büyük boy dizel motorları için selektif katalitik redüksiyon sistemleri geliştirilmiştir. Burada amaç partikülleri katalitik yüzey

kaplamalı bir filtrede temizledikten sonra, NO_x için amonyaklı selektif redüksiyon sağlamaktır (Şekil 6.32). Motordan çıkan egzoz gazları ilk aşamada partikül filtresinden geçerler ve partiküllerin %70 kadarı burada tutulur. Katalizörlü kaplama sayesinde yaklaşık 450°C sıcaklıkta karbon tanecikleri sürekli olarak yanar. Egzoz gazları daha sonra $350 - 380^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklığa soğutulur, stokiyometrik karışım sağlanacak şekilde amonyak (NH_3) katıldıktan sonra katalizörde NO_x %90 oranında azaltılır.



Şekil 6.32 NO_x için selektif katalitik redüksiyon sistemi.

Selektif katalitik redüksiyon sisteminin uygulanması taşıt motorları için uygun olmadığından sistem yaygınlaşmamıştır.

KAYNAKLAR

1. Crouse, W.H. ve D.L. Anglin, Automotive Emission Control, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.
2. Annand, W.J.D. ve G.E. Roe, Gas Flow in the Internal Combustion Engine - Power, Performance, Emission Control and Silencing, GT Foulis, Somerset, 1974.

3. Patterson, D.J. ve N.A. Henein, Emissions From Combustion Engines and Their Control, Ann Arbor Science Pub. Inc., Michigan, 1979.
4. Wade, W.R., T. Idzikowski, C.A. Kukkonen ve L.A. Reams, Direct Injection Diesel Capabilities for Passanger Cars, SAE Paper No. 85 0552, 1985.
5. Springer, G.S. ve D.J. Patterson, Engine Emissions - Pollutant Formation and Measurements, Plenum Press, New York, 1974.
6. Hilliard, J.C. ve G.S. Springer, Fuel Economy in Road Vehicles Powered by Spark Ignition Engines, Plenum Press, New York, 1984.
7. Engler, B. ve H. Völker, Egzoz ve Baca Gazlarının Katalizörlerle Arıtılması ile Sağlanan Temiz Hava, Degussa AG, Kimya Araştırmaları Bölümü Yayını.
8. Öser, P., W.D.J. Evans, R.J. Larbey, A.M. Verrall ve A.J.J. Wilkins, Catalytic Control of Exhaust Emissions by Metal Supported Precious Metal Catalysts, Proc ISATA 77, Wolfsburg, 1977.
9. Automotive Handbook, Robert Bosch GmbH, Stuttgart, 1986.
10. Öser, P., Motorlarda Egzoz Gazlarının Temizlenmesi ve Türkiye'deki Uygulama Olanakları, Birinci Yanma Sempozyumu, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 1983.
11. Onoda, M., Nissan's Emission Control Systems to Meet Japanese Automotive Emission Standards, Int J of Vehicle Design, Vol 1, No 4, 454, 1980.
12. Kuralay, N.S., Otto Motorlarında Egzoz Gazlarının İyileştirilmesi - Üçyol Katalizörü, Mühendis ve Makina Dergisi, Cilt 29, Sayı 30, 7, 1987.
13. Fleming, W.J., D.S. Howarth ve D.S. Eddy, Sensor for Onvehicle Detection of Engine Exhaust Gas Composition, SAE Paper No. 73 0575, 1973.
14. Kimbara, Y., K. Shinoda, H. Koide ve N. Kobayashi, NO_x Reduction is Compatible with Fuel Economy Through Toyota's Lean Combustion System, SAE Paper No. 85 1210, 1985.
15. Soruşbay, C., Fakir Karışımli Motorlarda NO_x Emisyonu, İkinci Yanma Sempozyumu, İ.T.Ü. ve Marmara Üniversitesi, Maçka, İstanbul, 1989.

16. Öser, P., VW Particulate Concepts and Screening Tests for Uncoated and Coated Traps, VW Diesel Particulate Symposium, Wolfsburg, 1982.
17. Church, M.L., B.J. Cooper ve P.J. Willson, Catalysts in Automobiles : a History, Automotive Engineering, Vol 97, No 6, 69, 1989.