



Alle Nutzfahrzeuge über 6 t Gesamtgewicht von DaimlerChrysler besitzen eine als Bluetec bezeichnete Abgasreinigung auf SCR-Basis (Foto: DaimlerChrysler)

# Materialien für saubere Dieselmotoren

**Technische Kunststoffe.** Die Technologie der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) kann durch den Einsatz einer wässrigen Harnstofflösung dazu beitragen, die Stickoxidemissionen von Dieselmotoren deutlich zu reduzieren. Damit ergibt sich ein weiteres Feld für die Anwendung technischer Kunststoffe, die sich dabei neuen Anforderungen bezüglich ihrer chemischen Beständigkeit stellen.

**WOLFGANG SAUERER  
TILMAN REINER**

Ob kalifornischer LEV II-Emissionsstandard oder die sich abzeichnende Euro-5-Abgasnorm: Die politischen Rahmenbedingungen für Kraftfahrzeuge mit Verbrennungsmotor verschärfen sich weiter und sorgen bei Automobilherstellern und Zulieferern für einen weiteren Innovationsschub. Die Aufgabe der Ingenieure lautet dabei vereinfacht, einerseits den Verbrauch von Ottomotoren in die deutlich niedrigere Region von Diesellaggregaten zu drücken. Andererseits sollen die selbstzündenden Dieselmotoren so sauber wie Benziner werden.

## Grenzwerte und Normen

Vor allem Dieselmotoren, deren spezifische Emissionen an Rußpartikeln (Feinstaub) und Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) zurzeit die öffentliche Diskussion prägen, sind Gegenstand zahlreicher Entwick-



**Bild 1. Tankmodul aus POM:** Das Material verbindet sehr hohe Kraftstoff- und Chemikalienbeständigkeit mit guter Dauerwärmebeständigkeit und einem guten elektrischen Isoliervermögen

lungsaktivitäten, denn der Gesetzgeber stellt hohe Anforderungen. So betragen die zulässigen Höchstwerte für Dieselfahrzeuge bis 3,5 t für Feinstaub nach der aktuellen Abgasnorm Euro 4 0,025 g/km und für Stickoxide 0,25 g/km. Die Euro-5-Norm, die im September 2009 in Kraft tritt, bringt für diese Fahrzeugklasse noch niedrigere Grenzwerte: Für NO<sub>x</sub>-Freisetzung ist eine Verrin-

gerung um mehr als 20 % auf 0,18 g/km beschlossen worden. Die Partikel-Emission soll – ebenso wie vom amerikanischen LEV II-Entwurf vorgesehen – nur noch bei 0,005 g/km liegen. Dies entspricht einer Reduktion um 80 % gegenüber der Euro-4-Norm. Bei den schweren Lastkraftwagen, deren Ausstoß in der Einheit g/kWh angegeben wird, gilt nach der Euro-4-Norm ein Grenzwert für die Stickoxid-Emission von 3,5 g/kWh. Unter der Euro-5-Norm stellt man sich auf einen Wert von nur noch 2,0 g/kWh ein.

Mit den heutigen Technologien werden diese ambitionierten Ziele nicht zu erreichen sein. Eine Kombination von verschiedensten Innovationen aus den Bereichen Wärmemanagement, Verbrennungstechnik, Aufladung, Abgasrückführung und Abgasnachbehandlung ist erforderlich.

## Stickoxide im Abgas reduzieren

Während Partikelfilter die Feinstaubemissionen eines Dieselmotors senken, setzen die Automobilhersteller beim Kampf gegen die Stickoxide auf das neue SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction), das mit AdBlue arbeitet: AdBlue ist eine hochreine, wässrige Harnstofflösung, die in einem Zusatztank mitgeführt wird und als Reduktionsmittel fungiert. Über ein Dosierventil wird AdBlue in den vorgereinigten Abgasstrom eingedüst. Dabei zersetzt es sich durch die Wärme im Abgas zu Ammoniak, das dann in einem nachgeschalteten SCR-Katalysator die Reduktion der Stickoxide zu unschädlichem Stickstoff und Wasser bewirkt.

Als einer der führenden europäischen Harnstoffproduzenten hat die BASF AG AdBlue im Produktsortiment.

Als erster Fahrzeughersteller bietet DaimlerChrysler seine Bluetec genannte Abgasreinigung auf SCR-

Basis seit Anfang 2005 für alle Nutzfahrzeuge über 6 t Gesamtgewicht an (Titelbild). Über 20 000 Fahrzeuge sind nach Unternehmensangaben bereits mit der Technik ausgestattet und erfüllen die Euro-5-Norm. Scania, MAN, DAF, Iveco, Renault und Volvo Trucks setzen ebenfalls auf die SCR-Technik mit AdBlue. Und auch für Pkw zeichnet sich der Einsatz der Harnstofftechnik in zwischen ab. Laut Ankündigung der Mercedes-Car Group wird das Modell E 320 als erster Serien-Pkw mit Bluetec ausgerüstet sein. Zunächst nur in Nordamerika erhältlich, wird der Bluetec-Pkw bis 2008 auch in Europa auf dem Markt sein. Bislang tanken die Fahrzeuge AdBlue noch größtenteils über die Betriebshöfe der Speditionen und Busunternehmen. Für den zukünftigen Bedarf soll ein flächendeckendes Tankstellennetz aufgebaut werden.

## Materialien und Anwendungen

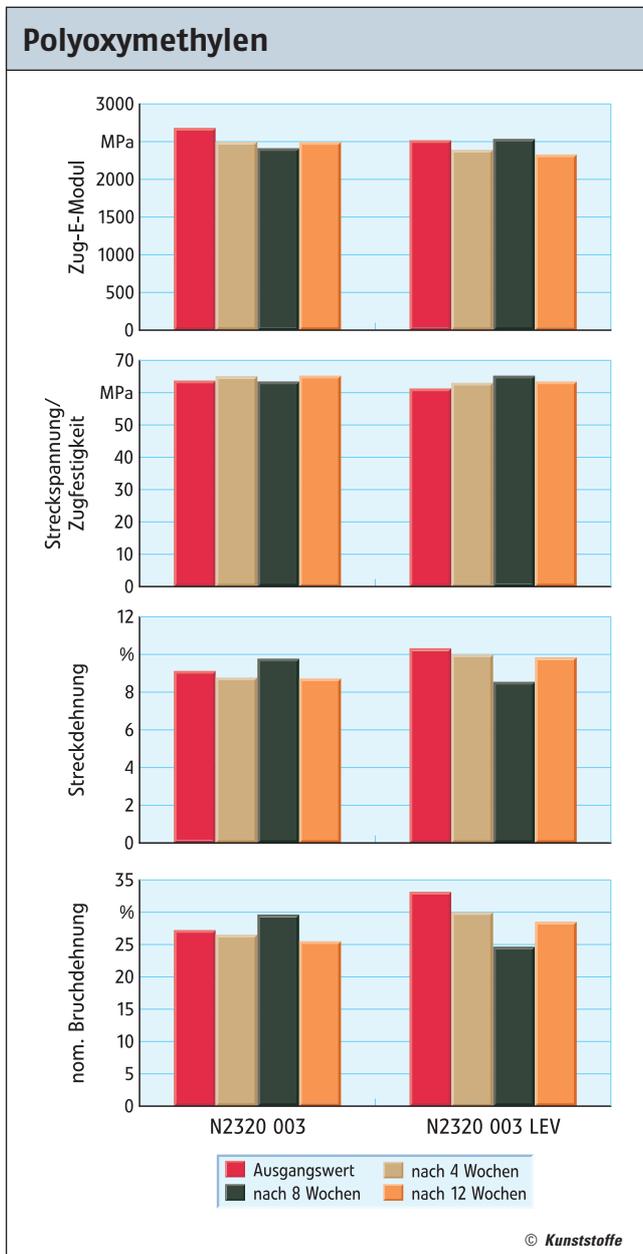
Die klassischen Vorteile des Werkstoffs Kunststoff kommen auch beim Einsatz in SCR-Systemen auf der Basis von AdBlue zum Tragen: nahezu beliebige Formbarkeit, geringes spezifisches Gewicht und sehr niedrige spezifische Kosten bei großen Stückzahlen. Viele etablierte Metalle und auch die üblichen Glassorten sind dagegen wegen ihrer unzureichenden Beständigkeit gegen AdBlue und/ oder aufgrund eines hohen Risikos der Kon-

i	Hersteller
<p><b>BASF AG</b>  <b>D-67056 Ludwigshafen</b>  <b>Fachpresse</b>  <b>Tel. +49 (0) 6 21/60-43348</b>  <b>Fax +49 (0) 6 21/60-49497</b>  <b>E-Mail: <a href="mailto:sabine.philipp@basf.com">sabine.philipp@basf.com</a></b>  <b><a href="http://www.basf.de/adblue">www.basf.de/adblue</a>;</b>  <b><a href="http://www.basf.de/kunststoffe">www.basf.de/kunststoffe</a></b></p>	

tamination von AdBlue im direkten Kontakt mit der Harnstofflösung nicht zu verwenden. Zu diesen Metallen gehören Kupfer, kupferhaltige Legierungen, Zink, Eisen, unlegierte und verzinkte Stähle sowie Aluminium und seine Legierungen.

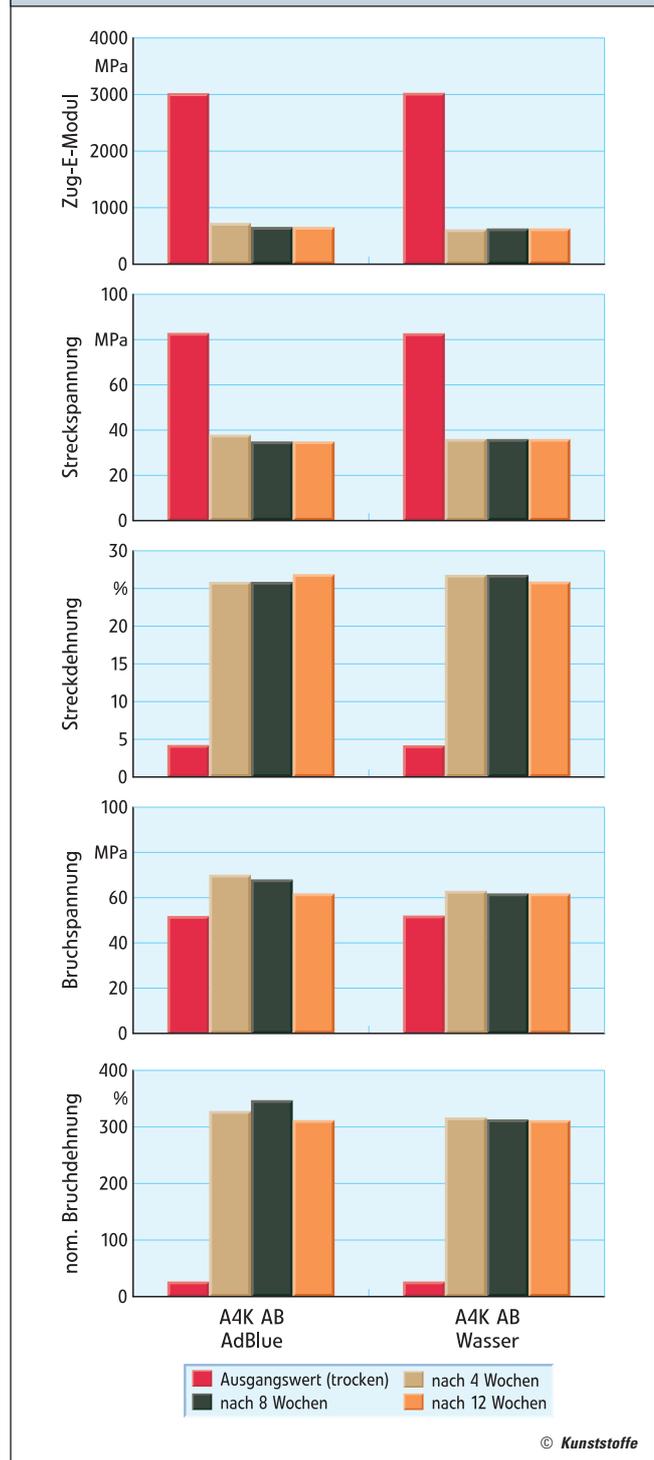
Von den zahlreichen Vorrichtungen und Behältern an Bord des Fahrzeugs, die mit AdBlue in Kontakt kommen könnten, lassen sich viele aus Kunststoffen fertigen:

- Vorratsbehälter und deren Verschlüsse,
- Be-/Entlüftungseinrichtungen,
- Füllstands-Messeinrichtungen,
- Fördereinrichtungen, Pumpen für AdBlue oder Pressluft,
- Leitungsrohre, Schläuche,
- Steck- und Schlauchverbinder, Schlauchkupplungen,
- Filter,
- Ventile,
- Dosiereinrichtungen und
- Befestigungselemente.



**Bild 2.** Änderung der mechanischen Eigenschaften von Ultraform N2320 003 und Ultraform N2320 003 LEV bei Lagerung in AdBlue bei +60 °C

### Polyamid 66



**Bild 3.** Änderung der mechanischen Eigenschaften von Ultramid A4K AB bei Lagerung in AdBlue und Wasser bei +60 °C

Analoge Anwendungen ergeben sich im Bereich der Versorgungsinfrastruktur, also bei Tankstellen und in Tanksäulen.

Während für Behälter besonders Polyolefine in Frage kommen, eignen sich für die meisten der anspruchsvolleren Anwendungen besser technische Kunststoffe wie copolymeres Polyoxymethylen (POM; Bild 1), Polyamide (besonders PA 66), aber auch Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT), sofern ihre chemische Beständigkeit den Anforderungen entspricht.

## Kunststoffe im Kontakt mit Harnstoff

Doch wie steht es um die Langzeitbeständigkeit von Kunststoffen im Kontakt mit AdBlue? Harnstoff ist eine polare organische Verbindung, deren wässrige Lösungen leicht alkalisch reagieren: Im frischen Zustand weisen sie einen pH-Wert von 9,0 bis 9,5 auf, nach Lagerung bis zu pH 10. Die möglichen Auswirkungen dieser Eigenschaft auf das Verhalten von Kunststoffmaterialien müssen untersucht und berücksichtigt werden. Dies umfasst Wechselwirkungen von Harnstoff sowohl mit der polymeren Matrix als auch mit eventuell vorhandenen Additiven und Füll- bzw. Verstärkungsstoffen.

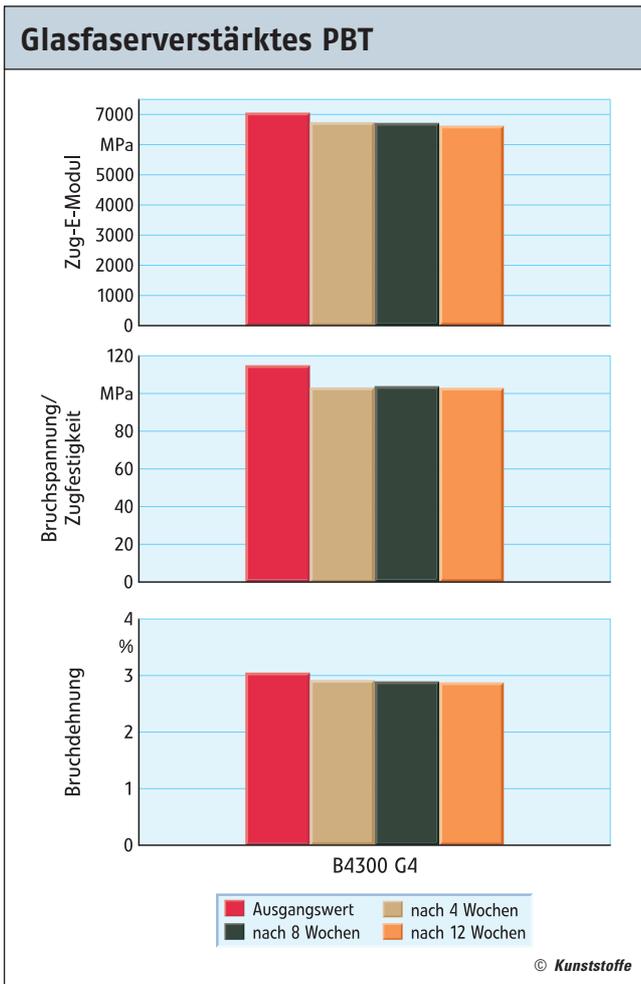
Auf der anderen Seite ist aber auch sicherzustellen, dass durch die Verwendung von Kunststoffen die Leistung des SCR-Systems nicht beeinträchtigt wird. Aus den Werkstoffen dürfen keine kritischen Inhaltsstoffe ausgewaschen und an AdBlue abgegeben werden. Gleiches gilt auch für Abbauprodukte, die aus dem Kunststoff beziehungsweise seinen Inhaltsstoffen nach Langzeitkontakt mit AdBlue gebildet werden könnten. Die Anforderungen sind hoch: AdBlue darf maximal 0,5 ppm Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium aufweisen, und die zulässigen Grenzwerte für die als Katalysatorgifte besonders gefürchteten Metalle Kupfer, Zink, Chrom und Nickel liegen mit maximal 0,2 ppm noch niedriger (Zur Veranschaulichung: 0,1 ppm entspricht 0,1 g pro 1000 kg.).

## Langzeitverhalten untersuchen

Da die AdBlue-Technologie sehr jung ist, liegt noch keine gesicherte Praxiserfahrung über das Langzeitverhalten der Werkstoffe im Kontakt mit der Harnstofflösung vor. Langzeiterfahrung bezieht sich hier auf die Lebensdauer eines Fahrzeugs und meint etwa zehn Jahre (oder 1 Mio. km) im Fall eines Lkw beziehungsweise 15 Jahre (oder rund 300 000 km) beim Pkw.

Es bedarf also eines geeigneten Zeitraffer-Testmodells, das schnell gut verwertbare Aussagen über das Langzeitverhalten von Kunststoffen im Kontakt mit AdBlue liefert. Die möglichen Methoden zur Beschleunigung des Alterungsprozesses sind Anhebung des Harnstoffgehalts in AdBlue, Vergrößerung der Werkstoffoberfläche, die in Kontakt mit AdBlue ist und Lagerung bei erhöhter Temperatur. Marktübliche Testverfahren arbeiten mit einer Kombination der beiden zuletzt genannten Methoden. Aufgrund seiner hohen Praxisrelevanz hat sich besonders das im Folgenden beschriebene Verfahren bewährt.

In verschlossenen Weithalsflaschen werden 4 mm dicke Zugprüfstäbe des Typs 1A nach ISO 527 aus ungefärbtem Polypropylen oder Polyethylen in Gegenwart von AdBlue bei +60 °C gelagert. Üblich ist beispielsweise die Lagerung von fünf Zugstäben in 1 kg AdBlue über einen Zeitraum von vier Wochen. Es ist sicherzustellen, dass innerhalb einer Prüfserie nur Flaschen einer Herstellcharge eingesetzt werden. Sie werden vor Verwendung einmal mit destilliertem Wasser und zweimal mit AdBlue gewaschen. Auch die parallele Lagerung von AdBlue ohne Zusatz von Probekörpern ist wichtig, um den Blindwert, das heißt die Veränderung der Harnstofflösung selbst, ermitteln und bei der Auswertung berücksichtigen zu können. Lagerungen bei mehr als +60 °C liefern fragwürdige Resultate, da dann eine untypisch rasche Zersetzung von Harnstoff in Ammoniak und Kohlendioxid erfolgt. Außerdem findet ab +70 °C zusätzlich die Bildung von Biuret statt, dem Dimeren des Harnstoffs. Nach Abschluss der Versuche wird die Zusammensetzung von AdBlue ►



**Bild 4. Änderung der mechanischen Eigenschaften von Ultradur B4300 G4 bei Lagerung in AdBlue bei +60 °C**

gemäß DIN 70070 und DIN V 70071 analysiert. Die Probekörper aus den verschiedenen Werkstoffen werden geeigneten mechanischen Prüfungen unterzogen, zum Beispiel dem Zugversuch nach ISO 527.

Mit dem Ergebnis dieser Prüfung ist nach bisheriger Erfahrung der Effekt nachgestellt, den der Kontakt zwischen Kunststoff und AdBlue-Lösung innerhalb eines Jahres bewirkt. Dies entspricht etwa dem Zeitraum, den eine Füllung des AdBlue-Tanks bei Diesel-Pkws abdeckt. Zur Simulation von längeren Kontaktzeiten müssten die Versuchszeiträume verlängert bzw. andere Zeitraffer-Tests entwickelt werden.

**Ergebnisse: kaum Veränderungen**

Im aktuellen Entwurf der ISO 22241-3 werden bereits einige Polymerwerkstoff-Klassen als geeignet für den Kontakt mit AdBlue eingestuft. Nach dieser Norm entsteht durch diese Kunststoffe, sofern sie frei von Additiven sind, keine nennenswerte Kontamination von AdBlue. Dazu gehören Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Perfluoralkoxy (PFA), Polyfluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen sowie Copolymere von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen. Einerseits ist diese Liste noch nicht abgeschlossen und andererseits sind auch bei den hier genannten Werkstoffen Änderungen der mechanischen Eigenschaften nicht grundsätzlich auszuschließen, sodass einzelne Handelsprodukte separat geprüft werden müssen.

Im Folgenden soll daher die Eignung einiger technischer Kunststoffe beschrieben werden, die noch nicht im aktuellen Entwurf der ISO 22241-3 berücksichtigt sind. Ausgewählt wurden Handelsprodukte der BASF aus den Werkstoffklassen

- unverstärktes POM: Ultraform N2320 003 und Ultraform N2320 003 LEV, ein emissionsoptimierter Werkstoff (LEV = Low Emission Version),
- unverstärktes PA: Ultramid A4K AB, ein für AdBlue-Anwendungen optimiertes PA 66, und
- glasfaserverstärktes PBT: Ultradur B4300 G4 mit einem Glasfasergehalt von 20 %.

Zugstäbe des Typs 1A nach ISO 527 aus den genannten Werkstoffen wurden über insgesamt drei Prüfperioden à vier Wochen bei +60 °C in AdBlue-Lösung gelagert. Aufgrund des hohen Einflusses von Wasser auf die mechanischen Eigenschaften von Polyamiden wurden die Ultramid-Typen parallel auch in +60 °C warmem Wasser gelagert.

Wie die Bilder 2 bis 4 zeigen, ändern sich die mechanischen Kennwerte im Falle von Ultraform und Ultradur im diskutierten Zeitraum kaum. Bei Ultramid A4K AB finden Änderungen etwa in dem Umfang statt, der auch bei Lagerung in reinem Wasser zu erwarten ist. Bei Raumtemperatur nimmt PA 66 bis 9 % Wasser auf, POM und PBT nehmen dagegen weniger als 1 % auf. Die Aufnahme von Wasser führt bei PA 66 typischerweise zu einer deutlichen Abnahme von Steifigkeit und Festigkeit bei gleichzeitigem starkem Anstieg der Bruchdehnung. Die Analysen der verwendeten AdBlue-Lösungen zeigen darüber hinaus, dass die Spezifikationen für Kupfer, Zink, Chrom, Nickel, Calcium, Eisen, Aluminium, Magnesium, Natrium, Kalium und Phosphat auch nach drei Lagerperioden von allen untersuchten Werkstoffen sicher eingehalten werden.

**Fazit**

Die Ergebnisse der Langzeitlagerung technischer Kunststoffe der Klassen POM, PA und PBT in AdBlue-Lösungen ermutigen dazu, diese Werkstoffe in AdBlue-Anwendungen einzusetzen. Dies gilt besonders für die hier untersuchten Thermoplaste aus dem Sortiment der BASF. In weiterführenden Untersuchungen an konkreten Bauteilen muss gezeigt werden, inwieweit die Resultate von Zeitraffer-Testmodellen tatsächlich auf die Praxis übertragbar sind. ■

**DIE AUTOREN**

DR. WOLFGANG SAUERER, geb. 1959, ist bei der BASF AG, Ludwigshafen, für das technische Marketing von Ultraform zuständig.

DR. TILMAN REINER, geb. 1958, leitet die Einheit Qualitätssicherung und Product Stewardship der Geschäftseinheit Leime und Tränkharze im gleichen Unternehmen.

**SUMMARY KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL**

**Materials for Clean Diesel Engines**

**ENGINEERING PLASTICS. Selective catalytic reduction technology (SCR) can significantly help to cut nitrogen oxide emissions from diesel engines through the use of an aqueous urea solution. This opens up another field of application for engineering plastics, in which they will have to meet new chemical resistance requirements.**

NOTE: You can read the complete article by entering the document number PE103831 on our website at [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)