

บทที่ 2

ทฤษฎีที่สำคัญ

ก. ทฤษฎีเกี่ยวกับการน็อค ในเครื่องยนต์ดีเซล 6-18

1. การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซล ในเครื่องยนต์ที่มีการจุดระเบิดของน้ำมันด้วยการอัด (Compression Ignition) (เครื่องยนต์ดีเซล) จะมีการอัดอากาศเท่านั้น จนมีอุณหภูมิสูงในจังหวะการอัด (Compression Stroke) เมื่อความดันถึง 35 - 45 กิโลกรัม ต่อ ตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิถึง 500-600 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนการอัด (Compression Ratio) หัวฉีดน้ำมันจะทำการฉีดน้ำมันเข้าสู่ห้องเผาไหม้เพื่อให้ น้ำมันเกิดการเผาไหม้

ความล่าช้าในการเผาไหม้แบ่งเป็น 2 ชนิด ดังนี้

ก) ความล่าช้าทางฟิสิกส์ (Physical Delay) เป็นเวลาตั้งแต่เริ่มฉีด จนถึงก่อนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ในคาบของความล่าช้าฟิสิกส์นี้ น้ำมันจะกลายเป็นอะตอม และระเหยผสมกับอากาศ และเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น

ข) ความล่าช้าทางเคมี (Chemical Delay) เป็นขั้นต่อจากคาบความล่าช้าทางฟิสิกส์ ปฏิกิริยาเคมีจะเริ่มอย่างช้า ๆ และ เร่งจนน้ำมันติดไฟได้ที่ประมาณ 5 องศา ก่อนศูนย์ตายบนของกระบอกสูบ

มีข้อสังเกตคือเครื่องยนต์ดีเซลมีการผสมของอากาศ และน้ำมันดีเซลภายในกระบอกสูบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เหมือนกรณีการจุดระเบิดด้วยเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซล ความจำกัดความของความล่าช้าในการจุดระเบิด หมายถึง เวลาที่ช้าในทั้งความล่าช้าทางฟิสิกส์ และความล่าช้าทางเคมี

การแบ่งช่วงเวลาในการจุดไฟภายใน ช่วงเวลาเคมี และฟิสิกส์เป็นไปได้อย่างยาก ที่อุณหภูมิค่าช่วงเวลาทางเคมีจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามาก ทำให้ความล่าช้าเป็นทางเคมีค่อนข้างมาก ขณะที่ปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิสูงเกิดได้ค่อนข้างเร็ว ดังนั้นช่วงเวลาทางฟิสิกส์ จึงเป็นส่วนที่ใหญ่มากของช่วงเวลาทั้งหมด

แม้ว่าช่วงเวลาทางฟิสิกส์ และทางเคมี ไม่สามารถแยกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ แต่ก็มี การทดลองที่ทำให้รู้ว่า ความล่าช้าในการจุดระเบิดลดลงได้ ดังต่อไปนี้

1. เมื่อเพิ่มอัตราเร็ว ผลเริ่มต้นของอัตราเร็วที่เพิ่มขึ้น คือการเพิ่มการปั่นป่วน สิ่งนี้ลดช่วงเวลาทางฟิสิกส์ และอุณหภูมิการอัดเพิ่มไปกับอัตราเร็ว สิ่งนี้ทำให้ทั้ง ช่วงเวลาทางเคมี และทางฟิสิกส์ลดลง

2. เมื่อเพิ่มค่าซีเทนจะลดช่วงเวลาทางเคมี

3. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ หรือ ความดัน จะลดทั้งช่วงเวลาทางฟิสิกส์ และทางเคมี

4. เมื่อเพิ่ม อัตราส่วนน้ำมัน ต่อ อากาศ ลดช่วงเวลาทางเคมี

ในเครื่องยนต์ดีเซล การเผาไหม้จะแบ่งเป็น 4 ชั้น

1. คาบความล่าช้าในการจุดระเบิด (Ignition Delay Period) หรือ สถานะการจัดเตรียมของการเผาไหม้ (Preparatory Phase of Combustion) นับตั้งแต่ตอนเริ่มฉีด ซึ่งหยดน้ำมันที่ได้จากการฉีดได้รับความร้อน และระเหยเป็นแก๊สจนถึงจุดติดไฟ การจุดระเบิดจะเกิดก็ต่อเมื่อ อัตราส่วนของน้ำมัน ต่อ อากาศ มีความเหมาะสมมากที่สุด

2. คาบการเผาไหม้อย่างเร็ว (Rapid Combustion Period) เริ่มตั้งแต่จุดสุดท้ายของคาบความล่าช้าในการจุดระเบิด มีการเผาไหม้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมาก และการเผาไหม้ขึ้นกับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีในตัวเอง

3. คาบการเผาไหม้ที่ควบคุมได้ (Controlled Combustion Period) ต่อจากคาบการเผาไหม้อย่างเร็ว น้ำมันที่เหลืออยู่ ซึ่งอยู่ในห้องเผาไหม้ที่มีอุณหภูมิสูง น้ำมันนี้จะเผาไหม้เมื่อมาสัมผัสกับออกซิเจน ปัจจัยที่ควบคุมอัตราการเผาไหม้คืออัตราการฉีดของน้ำมัน อัตราการผสมระหว่างอากาศและน้ำมัน และปริมาณของออกซิเจนที่เหลือในกระบอกสูบ

4. คาบหลังการเผาไหม้ (After Burning Period) ต่อจากคาบการสันดาปที่ควบคุมได้ คาบนี้จะเริ่มจากจุดที่มีอุณหภูมิสูงที่สุด และต่อเนื่องเกินจากจังหวะขยาย (Expansion Stroke) น้ำมันที่ยังไม่เผาไหม้ และเผาไหม้บางส่วนในห้องเผาไหม้เริ่มเผาไหม้เมื่อมาสัมผัสกับออกซิเจน อัตราของหลังการเผาไหม้ในช่วงนี้ขึ้นอยู่กับความเร็วในการแพร่ การผสมของน้ำมันที่ยังไม่เผาไหม้กับอากาศ การมีออกซิเจนในแก๊สที่กำลังเผาไหม้ และ การเคลื่อนที่แบบปั่นป่วน ของแก๊ส

2. ปัจจัยที่ผลต่อการเผาไหม้

ก) สมบัติของน้ำมัน ความหนืด และแรงตึงผิวของน้ำมันมีอิทธิพลต่ออัตราการกลายเป็นอะตอม และการระเหยของน้ำมันซึ่งมีผลต่อการเกิดของผสมที่เผาไหม้ได้ สมบัติเหล่านี้โดยทั่วไปมีอิทธิพลต่อความล่าช้าทางฟิลิกส์ ปฏิกริยาทางเคมีของน้ำมันมีความสัมพันธ์กับ ค่าซีเทน และมีผลโดยตรงต่อความล่าช้าในการจุดระเบิด การที่มีเบอร์ เซนต์พาราฟินที่สูงกว่า จะมีค่าซีเทนที่สูงกว่า ความล่าช้าในการจุดระเบิดของน้ำมันจะสั้น และทำให้เครื่องยนต์เดินได้เร็วกว่า เมื่อมีเบอร์ เซนต์ของอะโรแมติกมากจะทำให้ความล่าช้าในการจุดระเบิดมีค่ามาก และทำให้เครื่องยนต์เดินหยวบ

ข) การตั้งหัวฉีด โดยทั่วไปเครื่องยนต์ดีเซลจะมีการตั้งหัวฉีดให้ฉีดก่อนที่ลูกสูบจะไปถึงศูนย์ตายบน ส่วนจะเป็นที่ตำแหน่งใดนั้นขึ้นอยู่กับการออกแบบ และชนิดของเครื่อง อย่างไรก็ตามเครื่องยนต์แต่ละชนิดจะมีจุดที่ดีที่สุดสำหรับตั้งหัวฉีด อย่างไรก็ตาม มุมที่เหมาะสมของการฉีดที่ก้าวหน้าขึ้นอยู่กับการออกแบบเครื่องยนต์ ถ้าตั้งหัวฉีดให้ฉีดก่อนจุดนี้ (ตั้งหัวฉีดให้ฉีดเร็ว ความหนาแน่น และอุณหภูมิของอากาศในห้องเผาไหม้ยังไม่สูงพอ) ความล่าช้าในการจุดระเบิดจะเพิ่มมากขึ้น แต่ถ้าตั้งหัวฉีดให้ฉีดหลังจุดที่เหมาะสมจะทำให้การเผาไหม้เกิดในจังหวะการขยายตัวอุณหภูมิของแก๊ส และความล่าช้าในการจุดระเบิดจะเพิ่มขึ้น เพราะปริมาณของน้ำมันที่ฉีดระหว่างคาบช่วงเวลามีมาก และมีการลดอัตราการเพิ่มความดัน ทำให้ความดันสูงสุดลดลง

ค) อัตราส่วนการอัด เมื่อสภาวะอื่นๆเหมือนเดิมแต่มีอัตราส่วนการอัดสูงกว่าจะลดความล่าช้าในการจุดระเบิด เนื่องจากอุณหภูมิและความดันของอากาศที่จุดเริ่มการฉีดสูง ทำให้การเดินของเครื่องยนต์เรียกว่าด้วยอัตราส่วนการอัดที่สูงกว่าความดันภายในสูงสุดในกระบอกสูบเริ่มมีมาก เพราะฉะนั้นส่วนของเครื่องยนต์จำเป็นต้องทำให้แข็งแรงกว่า

ง) อุณหภูมิ และความดันของอากาศ ภายในเครื่องยนต์ การเพิ่มทั้ง 2 ปัจจัยนี้ ลดความล่าช้าในการจุดระเบิด และช่วยทำให้เครื่องยนต์เดินเรียบ

จ) ความเร็วของเครื่องยนต์ การเปลี่ยนอัตราเร็วของเครื่องยนต์ที่เพิ่มขึ้น โดยทั่วไปทำให้ความล่าช้าในการจุดระเบิดเพิ่มขึ้น และมีผลทำให้อัตราของความดันที่เพิ่มขึ้นสูงกว่าปกติ การที่จะลดความล่าช้าในการจุดระเบิดในเครื่องยนต์อัตราเร็วสูง ทำได้โดยใช้น้ำมันที่มีจุดติดไฟต่ำ (มีค่าซีเทนสูงกว่า) หรือ จะเพิ่มประสิทธิภาพการเดินเครื่อง โดยการออกแบบของห้องเผาไหม้ที่เหมาะสม เพื่อช่วยลดเวลาในการเผาไหม้ทั้งหมด

ฉ) ลักษณะการเสปรย์ ปรับปรุงโดยการเพิ่มความดันในการฉีด หรือ โดยการใช้หัวฉีดที่มีหลายช่องจะทำให้การกลายเป็นอะตอมดีกว่าเดิม ช่วยลดความล่าช้าในการจุดระเบิด แต่การกลายเป็นอะตอมที่ละเอียดเกินไปจะลดการทะลุทะลวงของน้ำมัน และเป็นผลให้มีการกระจายที่ไม่ดีของน้ำมันในอากาศที่บรรจุเข้าไป และจะทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์

3. การน็อคในเครื่องยนต์ การน็อคเกิดขึ้นในขั้นตอนต้น ๆ ของกระบวนการเผาไหม้ น้ำมันที่ฉีดเข้าไปในห้องเผาไหม้จะกระจุกกระจายอยู่ทั่วไป การเผาไหม้ เริ่มจากการจุดระเบิดด้วยตนเอง ละอองน้ำมันที่เล็กกว่าจะติดไฟก่อน และเกิดขึ้นกระจายอยู่ทั่วไป ทำให้การจุดระเบิดอาจเกิดไม่พร้อมกันเป็นเหตุให้เกิดความดันที่แตกต่างกันจึงเกิดการน็อคได้ ถ้าการจุดระเบิดเกิดพร้อมกัน ความดันจะสูงตามปกติและไม่เกิดการน็อค ถ้าช่วงเวลาในการฉีดของน้ำมันยาว หรือ อัตราในการฉีดน้ำมันสูง

ไป จะทำให้น้ำมันสะสมไว้ในห้องเผาไหม้ จะเกิดการจุดระเบิดอัตโนมัติทำให้มีแฉวโน้ม
 ไปสู่การควบคุมไม่ได้อย่างรวดเร็ว น้ำมันส่วนนี้จะทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างรุนแรง
 ทำให้อัตราการเพิ่มความดันมากเกินไป และจะทำให้เกิดการสั่นของแก๊สเป็นสาเหตุให้
 เครื่องยนต์สั่น และทำให้เครื่องยนต์เดินหยาบทำให้เกิดเสียง และทำให้เกิดแรงเค้น
 (Stress) ที่มากเกินไปต่อโครงสร้างของเครื่องยนต์เป็นเหตุให้เกิดการน็อคได้ ดังนั้น
 น้ำมัน ควรจะมีความล่าช้าในการจุดระเบิดสั้น และมีอุณหภูมิที่จะติดไฟด้วยตนเองต่ำ จะ
 ช่วยลดการน็อคได้

4. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการน็อค ผลในการเปลี่ยนสภาวะ เครื่องยนต์
 จะเกิดจากการเปลี่ยนปัจจัยมากกว่า 1 อย่างเสมอ

ก) อุณหภูมิ การลดลงของอุณหภูมิของส่วนผสมที่เกิดเริ่มแรก
 ด้วยวิธีต่อไปนี้จะทำให้เกิดการน็อคเพิ่มขึ้นในเครื่องยนต์ดีเซล

- 1) อัตราส่วนการอัดต่ำ
- 2) อุณหภูมิอากาศที่เข้ามาต่ำ
- 3) อุณหภูมิของตัวระบายความร้อน
- 4) อุณหภูมิของกระบอกสูบ และผนังห้องเผาไหม้ต่ำ
- 5) การเริ่มต้นการฉีด ก่อน หรือ หลัง จากตำแหน่งที่

เหมาะสม

การฉีดที่ตำแหน่งเหมาะสม คือการฉีดก่อนถึงศูนย์ตายบนประมาณ 10 องศา
 จะทำให้ความล่าช้าในการจุดระเบิดสั้นสุดที่ประมาณศูนย์ตายบนพอดี ถ้าฉีดเกิดก่อนจะถึง
 ตำแหน่งที่เหมาะสมมาก ความดัน และอุณหภูมิยังไม่สูงพอ เมื่อฉีดน้ำมันลงมา ก็ต้องรอ
 เวลาในการผสมผสานกัน หรือ มีความล่าช้าในการจุดระเบิดเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพน
 การเผาไหม้ไม่ดี การฉีดน้ำมันหลังศูนย์ตายบนจะทำให้ความรุนแรงของความดันลดลง
 อาจจะช่วยลดการน็อคได้บ้าง แต่กำลังที่ได้ของเครื่องก็จะลดลงด้วย

การลดลงของภาระ (Load) ในเครื่องยนต์ดีเซลทำได้โดยการจำกัด
 เชื้อเพลิง แต่ไม่ใช่อากาศ และดังนั้นอุณหภูมิกการเผาไหม้โดยเฉลี่ย จะลดลงเพราะ

อัตราส่วนอากาศต่อน้ำมันมีค่าสูง ที่ภาระต่ำ ๆ ผนังของห้องเผาไหม้ และกระบอกสูบจะเย็นกว่า ทำให้ความล่าช้าในการจุดระเบิดเพิ่มมากขึ้น น้ำมันตกค้างในห้องเผาไหม้มากขึ้นจนอาจทำให้เกิดการน็อคได้ แต่เมื่อเร่ง เครื่อง เพิ่มขึ้นการน็อคจะลดลง

ข) ปัจจัยความหนาแน่น ความดันจะเป็นตัวผลักดันให้ส่วนผสมแน่นขึ้นถ้ามีความดันมาก ความหนาแน่นก็จะมากตามไปด้วย ดังนั้นการลดลงของความหนาแน่นส่วนผสมเริ่มต้นต่อไปนี้จะเพิ่มการน็อค

1) การลดลงของความดันของอากาศที่ดูดเข้าไป

2) การลดลงของอัตราส่วนการอัด

ดังนั้นการเพิ่มอัตราส่วนการอัด และการสูบอากาศ เพื่อเพิ่มกำลังมีแนวโน้มที่จะลดการน็อคได้

ค) ปัจจัยเกี่ยวกับเวลา การเพิ่มปริมาณน้ำมัน ในส่วนผสมเริ่มต้น หรือ การเพิ่มเวลาสำหรับการเกิดส่วนผสมเป็นเนื้อเดียว โดยวิธีต่อไปนี้จะเป็นการเพิ่มการน็อค

1) การลดการปั่นป่วนของอากาศที่อัด

2) การเพิ่มอัตราเร็ว (Speed) ของเครื่องยนต์

3) การลดลงของความดันการฉีด

4) การเพิ่มขึ้นของอัตราการฉีด

สภาวะข้างต้นอธิบายได้คือ ผลของการปั่นป่วนจะช่วยให้น้ำมันกระจายทั่วห้องเผาไหม้ ดังนั้นจะช่วยทำให้ของผสมกลายเป็นเนื้อเดียวกัน ความดันในการฉีดที่สูงจะช่วยสนับสนุนการกลายเป็นอะตอมได้ดีขึ้น ซึ่งง่ายต่อการกลายเป็นไอ และผสมกับอากาศ การปั่นป่วน และความดันในการฉีดสูง ทำให้ช่วงเวลาทางฟิสิกส์สั้นลง โดยการเร่งการเปลี่ยนจากของเหลวไปเป็นน้ำมันที่เป็นไอ

ในตัวอย่างที่พบมาก ผลของการเพิ่มอัตราเร็วเป็นการเพิ่มการน็อค การเพิ่มอัตราเร็วเป็น 2 เท่า การเป็นการเพิ่มปริมาณน้ำมันที่ฉีดต่อเวลาเป็น 2 เท่า (เพิ่ม

อัตราเร็วในการฉีด) ถ้าความล่าช้าในการจุดระเบิดของน้ำมันใช้เวลาคงที่ ปริมาณน้ำมันจะตกค้างเป็น 2 เท่าของน้ำมันที่ตกค้างธรรมดา และดังนั้นการเพิ่มความดันเริ่มต้นจะรุนแรงเป็นพิเศษ จนทำให้เกิดการน็อคได้

การน็อคของเครื่องยนต์ดีเซลสามารถลดลงได้ดังนี้

1. การเพิ่มค่าซีเทนของน้ำมัน (ลดช่วงเวลาทางเคมี)
2. เพิ่มการระเหยของน้ำมัน (ลดช่วงเวลาทางเคมี)
3. การลดความหนืดของน้ำมัน (ช่วยในการผสม และ

ดังนั้นจึงลดช่วงเวลาทางฟิสิกส์)

5. ควันไอเสียของเครื่องยนต์ดีเซล และการควบคุม

ก) ควันขาว ประกอบด้วยหมอกของอนุภาคของเหลว ที่ยังไม่ไหม้ของน้ำมัน หรือ น้ำมันหล่อลื่น และผลจากการหยุดเผาไหม้ โดยเฉพาะที่เครื่องยนต์หมุนเปล่า หรือ ที่ภาระต่ำ เมื่ออัตราส่วนของอากาศ ต่อน้ำมันสูง หรือ เกิดจากติดเครื่องยนต์เมื่ออากาศภายนอกเย็น

ข) ควันดำ ประกอบด้วยอนุภาคน้ำมันที่เป็นคาร์บอน และมีสีเทาอ่อนจนถึงดำ ขึ้นกับปริมาณต้นตอเขม่ามาจากการขาดอากาศโดยตรง เมื่อน้ำมันสัมผัสเหลวที่จะพบอากาศทำให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากมีน้ำมันมากเกินไป การผสมกับอากาศไม่ทั่วถึง หรือ ไม่เข้ากันดี และไม่มีเวลาพอในการเผาไหม้พบมากที่สุดที่อัตราเร็วสูง หรือ ภาระหนัก ควันร้อนเกิดเมื่อเครื่องยนต์มีภาระมากเกินไป

ดังนั้นการที่เครื่องยนต์หมุนเปล่ามีแนวโน้มที่จะผลิตควันขาว ซึ่งจะหายไปเมื่อภาระเพิ่มขึ้น แต่จะเกิดควันดำเมื่อภาระเพิ่มขึ้น และภาระที่สูงที่สุดกำหนดโดยสีของไอเสีย

ด้วยการลดภาระ หรือ ปรับปรุงส่วนผสม ควันดำอาจจะถูกจำกัดตรงกันข้าม คือการเพิ่มอัตราส่วนการอัด หรือ การใช้้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงอาจจะกำจัดควันขาวได้

สาเหตุที่ทำให้เกิดควันมีดังนี้

1. อัตราส่วนผสมของน้ำมันต่ออากาศ ถ้ามีมาก จะทำให้น้ำมันเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ หรือ ไม่มีออกซิเจนพอที่จะเผาไหม้ ทำให้บางส่วนของน้ำมันไม่มีการเผาไหม้จึงเกิดควันขึ้น

2. อัตราการฉีดน้ำมัน หมายถึงปริมาณน้ำมันที่ฉีดเข้าไปในช่วงเวลาหนึ่ง ถ้าเพิ่มความเร็วของเครื่องยนต์ นั่นก็คือเพิ่มปริมาณน้ำมันขึ้นในช่วงเวลาที่เท่ากัน น้ำมันมีสมบัติทางความล่าช้าในการจุดระเบิดค่อนข้างคงที่ น้ำมันที่เพิ่มขึ้นมาอาจจะเผาไหม้ไม่ทันก็เป็นได้ จึงทำให้เกิดควันขึ้น

3. ระบบการฉีดน้ำมัน หมายถึงการกระจาย การทะลุทะลวงของน้ำมัน การเป็นพอย ความดันของปั๊มหัวฉีด ระยะเวลาของการฉีด สิ่งต่างๆ เหล่านี้ มีผลต่อการเกิดของควัน

4. คุณสมบัติของน้ำมัน เช่น ความหนืดของน้ำมันมีผลต่อการระเหย น้ำมันที่ระเหยเร็วการเผาไหม้จะง่าย และเสร็จเร็วขึ้น ซึ่งมีส่วนทำให้ควันลดลง

5. ภาระในการเดินเครื่องยนต์ เครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้งานหนัก หรือ มีภาระในการเดินเครื่องยนต์สูงต้องฉีดน้ำมันเข้าไปมาก อาจจะทำให้มีภาระในการเดินเครื่องยนต์ที่มากเกินไป ทำให้เกิดควันขึ้นได้

6. ความเร็วของเครื่องยนต์ การเพิ่มความเร็วจะทำให้ไม่มีเวลาสำหรับการเผาไหม้ และอีกประการหนึ่งการเพิ่มความเร็วเป็นการเพิ่มปริมาณน้ำมันในเวลาเท่ากันซึ่งทำให้น้ำมันเผาไหม้ไม่หมด เกิดควันขึ้นได้

6. วิธีมาตรฐานที่ใช้ในการวัดความล่าช้าในการจุดระเบิด

ก) ค่าซีเทน โดยใช้น้ำมันเดินเครื่องยนต์ดีเซลมาตรฐานสูงเดี่ยวที่สามารถปรับอัตราส่วนการอัดได้ นำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับน้ำมันมาตรฐานที่มีส่วนผสมของนอร์แมลซีเทน (Normal Cetane) และแอลฟาเมทิล แนพทาลีน (Alpha Methyl Naphthalene) และหลังจากปี พ.ศ. 2505 ได้ใช้ เฮปทาเมทิลโนเนน (Hepta Methyl Nonane) แทนแอลฟาเมทิลแนพทาลีน ค่าซีเทนสามารถหาได้จากสมการข้างล่างนี้

$$\text{ค่าซีเทน} = \% \text{ นอร์แมลซีเทน} + 0.15 (\% \text{ เฮปทามethyl โนเนน}) \quad (1)$$

โดยที่ ค่าซีเทนสูงจะมีค่าความล่าช้าในการจุดระเบิด (Ignition Delay) สั้น ดังนั้นน้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงจะทำให้ควบคุมได้ดี เป็นผลให้ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์สูงขึ้น

ข) อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีเทน และค่าออกเทน ซึ่งมีความสัมพันธ์กันแบบเส้นตรง ดังนี้

สูตรที่ 1

$$\text{O.N.} = 120 - 2 \text{ C.N.} \quad (3)$$

สูตรที่ 2

$$\text{O.N.} = 150 - 2.9 \text{ C.N.} \quad (4)$$

ค) ดัชนีซีเทน คำนวณจากสมการดังนี้

1) การคำนวณค่าดัชนีซีเทนสำหรับน้ำมันดีเซล ที่ไม่มีการใส่สารเติมแต่ง

ค่าดัชนีซีเทนสามารถคำนวณจากสมการข้างล่างนี้

$$\begin{aligned} \text{ดัชนีซีเทน} = & -420.34 + 0.016 G^2 + 0.192 G \log M \\ & + 65.01 (\log M)^2 - 0.0001809 M^2 \end{aligned} \quad (5)$$

2) การคำนวณค่าดัชนีซีเทนสำหรับน้ำมันดีเซล ที่มีการใส่สารเติมแต่ง จะมีการเพิ่มค่าจากสมการข้างต้น โดยการบวกด้วยสมการข้างล่างนี้

$$\begin{aligned} \text{ค่าการปรับปรุง} = & 0.1742(0.1G)^{1.4444} (0.01M)^{1.0052} [\ln(1 + \\ & 17.5534D)] \end{aligned} \quad (6)$$

โดยที่ G = ความกว้าง เอพีไอ

M = อุณหภูมิที่การกลั่น 50 เบอ์เซนต์ (องศาฟาเรนไฮต์)

กำหนดโดย ASTM D 86 และแก้ไขต่อความดันบาร์อเมตริกมาตรฐาน

ประเภทพาราฟินมีค่าซีเทนที่สูงกว่าโดยยี่ห้อซีเทน (เฮกซะ เคคเคน) เป็นตัวมาตรฐาน
เริ่มต้น โดยยี่ห้อที่มีค่าซีเทนเท่ากับ 100 น้ำมันประเภทอื่น ๆ มีค่าซีเทนที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ
พาราฟิน ซึ่งเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ เอ็น-พาราฟิน แนพทีน อะโรแมติก น้ำมัน
ดีเซลที่ดีจะต้องมีค่าซีเทนสูงพอที่จะไม่เกิดการน็อค

ข) สมบัติการติดเครื่องยนต์จะต้องดีได้ง่าย คือต้องมีการ
ระเหยได้ค่อนข้างสูง เพื่อที่จะได้เผาไหม้อย่างสมบูรณ์ที่ค่าซีเทนสูง เพื่อที่จะมีอุณหภูมิ
การจุดระเบิดด้วยตนเองต่ำ

ค) คาร์บอน และ กลิ่นน้ำมันที่ดีจะต้องไม่มีคาร์บอน และกลิ่นที่ก่อ
ให้เกิดไอเสีย โดยทั่วไปจะต้องมีการระเหยที่ดี เพื่อจะได้มีการเผาไหม้ที่สมบูรณ์

ง) การกัดกร่อน (Corrosive) และการสึกหรอ (Wear)
น้ำมันจะต้องไม่กัดกร่อนต่อเครื่องยนต์ และไม่ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอ ซึ่งสัมพันธ์กับ
ปริมาณ กำมะถัน เถ้า (Ash) และ กาก (Residue) ในน้ำมันดีเซล

จ) ง่ายต่อการใช้และการเก็บ (Handle) น้ำมันควรจะเป็น
ของเหลวที่ไหลง่ายในทุกสถานะ สมบัติที่ต้องการเหล่านี้สามารถวัดได้จาก จุดไหลเท
และ ความหนืดของน้ำมัน และควรจะมีจุดวาบไฟต่ำ

เนื่องจากน้ำมันดีเซล ที่มีคุณภาพดีจะต้องมีค่าซีเทนสูง ดังนั้นเมื่อน้ำมันดีเซลมี
ค่าซีเทนต่ำจึงต้องปรับปรุง ซึ่งการปรับปรุงให้มีค่าซีเทนสูงขึ้นมีอยู่ 2 วิธีที่นิยมคือ

1. การแตกตัว (cracking) น้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำ
2. การใส่สารเติมแต่งเพื่อเพิ่มค่าซีเทน

1. การแตกตัวน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำมีอยู่ 2 วิธีคือ การแตกตัว
ด้วยคะตะลิสต์ และการแตกตัวด้วยความร้อน

การแตกตัวด้วยคะตะลิสต์ มีปริมาณของสารประเภทอะโรแมติก และ โอลิฟิน
ต่ำกว่าน้ำมันที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อน และมีปริมาณของสารประเภทพาราฟินสูง
กว่าน้ำมันที่แตกตัวด้วยความร้อน

น้ำมันที่แตกตัวด้วยคะตะลิสต์มีความเสถียรในการเก็บ ดีกว่าน้ำมันที่แตกตัว
ด้วยความร้อน และน้ำมันที่แตกตัวด้วยคะตะลิสต์ จะมียางเหนียว หรือ กากที่ไม่ระเหย

น้อยกว่า จากการแตกตัวด้วยความร้อน ดังนั้นน้ำมันที่แตกตัวด้วยคะตะลิสต์น่าจะมีความเหมาะสมกว่าแตกตัวด้วยความร้อน

2. การใส่สารเติมแต่ง เพื่อเพิ่มค่าซีเทน

สารเติมแต่งที่นำมาทดสอบเพื่อเพิ่มค่าซีเทนพบว่ามี 3 ลักษณะคือ

1. สารเติมแต่งที่ลดความล่าช้าในการจุดระเบิด ด้วยการเติมสารเติมแต่ง อัตราของการลดความล่าช้าในการจุดระเบิด เพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มปริมาณของสารเติมแต่ง สารประเภทนี้ ตัวอย่างสารประเภทนี้คือ ไนโตรที่อินทรีย์ ไนเทรทอินทรีย์

2. สารเติมแต่งที่ลดความล่าช้าในการจุดระเบิด ด้วยการเติมสารเติมแต่งปริมาณน้อย และเพิ่มความล่าช้าในการจุดระเบิดเมื่อปริมาณสารเติมแต่งมาก ตัวอย่างของสารประเภทนี้ คือแอนนิลีน

3. สารเติมแต่งที่ไม่มีผลต่อความล่าช้าในการจุดระเบิด ตัวอย่างของสารประเภทนี้คือ ไซโคลเฮกเซน โอไซโพรฟิลแอลกอฮอล์ และเอมิลแอลกอฮอล์ การเพิ่มค่าซีเทนไม่ขึ้นค่าซีเทนของน้ำมันเอง แต่ขึ้นกับสารเติมแต่ง และปริมาณที่เติม น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงปกติเป็นน้ำมันดิบชนิดพาราฟิน หรือ เป็นส่วนผสมของพาราฟิน กับแนฟทีน น้ำมันที่ได้จากการแตกตัว จะมีพาราฟินต่ำ และมีอะโรแมติกสูง มีค่าซีเทนต่ำกว่า 5 - 15 ซีเทนต่อน้ำมันดิบที่กลั่นโดยตรงจากแหล่งน้ำมันดิบ

น้ำมันดิบที่ไม่ใช่ชนิดพาราฟิน หรือ จากน้ำมันที่แตกตัวแล้วได้ปริมาณอะโรแมติกสูงจะมีค่าซีเทนต่ำ ดังนั้นจึงต้องใส่สารเติมแต่ง เช่น เอมีลไนเตรดเพื่อเพิ่มค่าซีเทนให้สูงขึ้น

น้ำมันที่มีการระเหยที่เหมาะสม จะเป็นน้ำมันที่มีจุดไหลเทต่ำ แต่มักจะมีค่าซีเทนต่ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใส่สารเติมแต่ง เพื่อเพิ่มค่าซีเทน

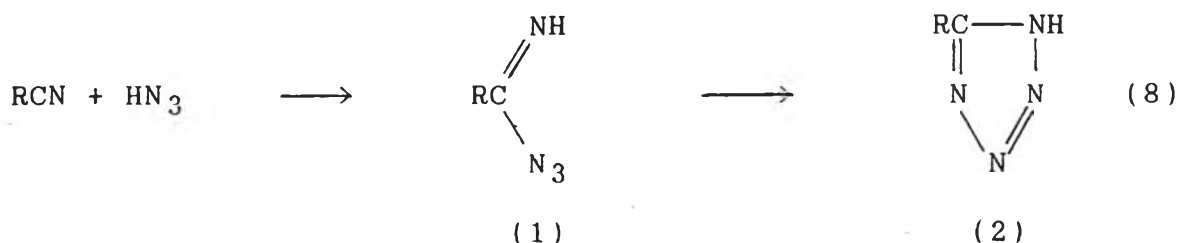
จากการปรับปรุงค่าซีเทนด้วยวิธีทั้งสองข้างต้น จะเห็นว่าการปรับปรุงค่าซีเทนด้วยการแตกตัวจำเป็นต้องมีการลงทุนในกระบวนการค่อนข้างสูง และในบางครั้งยังอาจให้ค่าซีเทนสูงไม่ถึงระดับที่ต้องการ ซึ่งจำเป็นต้องใส่สารเติมแต่งช่วยปรับปรุง ดังนั้นการใส่สารเติมแต่งในการปรับปรุงค่าซีเทนน่าจะดีกว่า เนื่องจากไม่ต้องลงทุนในกระบวนการเพิ่มขึ้น แต่สามารถเข้าในการเพิ่มค่าซีเทนได้ดี

ข. การสังเคราะห์สารประกอบ เทตระโซล

สารประกอบเทตระโซลสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น สังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลไนไตรล์ (Alkyl Nitrile) หรือ แอริลไนไตรล์ (Aryl Nitrile) และเกลือของเอไซด์ (Azide Salt) เป็นต้น วิธีการสังเคราะห์สารประกอบเทตระโซล ด้วยวิธีต่าง ๆ แสดงได้ดังนี้

1. การสังเคราะห์สารประกอบเทตระโซลจากกรดไฮดร่าโซอิก (Hydrazoic Acid) และสารประกอบไนไตรล์ชนิดต่าง ๆ 19,20,21,22,23

เป็นปฏิกิริยาการเติม (Addition) ของกรดไฮดร่าโซอิกต่อหมู่ไซยาไนด์ของไนไตรล์ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นอนุพันธ์ของเทตระโซล ซึ่งปฏิกิริยาที่ค้นพบครั้งแรกเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไฮดร่าโซอิก และไซยานาไมด์ (Cyanamide) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น สารประกอบ 5-แอมิโนเทตระโซล ต่อมา สามารถเตรียมผลิตภัณฑ์นี้ ได้ง่ายกว่า โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง กรดไฮดร่าโซอิก และไดไซยานไดเอไมด์ (Dicyandiamide) หลังจากนั้นได้มีการสังเคราะห์ สารเหล่านี้ขึ้นอีก โดยทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไฮดร่าโซอิก และกรดไฮโดรไซยานิก (Hydrocyanic Acid) ในตัวทำละลายจำพวกแอลกอฮอล์ ผู้ที่สังเคราะห์สารข้างต้นได้อธิบายกลไก การเกิดเทตระโซล ว่ามาจากการเกิดอิมิโดเอไซด์ (Imidoazide) (1) ในขั้นตอนแรก ซึ่งจะกลายเป็นวง (Cyclized) โดยขั้นที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเทตระโซล (2) ตามสมการข้างล่างนี้



โดยที่ R = ไฮโดรเจน , แอลคิล , แอริล และ หมู่แอมิโน

ในเวลาต่อมาได้มีการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไฮดร่าโซอิก และไนไตรล์ชนิด

ต่าง ๆ ทั้งแอลคิลไนโตรส และเอริลไนโตรส ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น แต่ไม่สามารถแยก 5-แอลคิลเทตระโซล หรือ 5-เอริลเทตระโซล จากปฏิกิริยา

ดังนั้นจึงได้มีการทำปฏิกิริยาระหว่าง แอลคิลไนโตรส หรือ เอริลไนโตรส และกรดไฮดร่าโซอิกโดยไม่ใช้กรดซัลฟูริก มีการค้นพบว่าตัวทำละลายเบนซีน สามารถใช้ได้ดีกว่าตัวทำละลายแอลกอฮอล์ จึงมีการเตรียมโดยใช้สารละลาย กรดไฮดร่าโซอิก ที่มีเบนซีนเป็นตัวทำละลายทำปฏิกิริยาด้วยไนโตรสชนิดต่าง ๆ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-แอลคิลเทตระโซล หรือ 5-เอริลเทตระโซล

ในการสังเคราะห์โดยวิธีข้างต้นมีข้อเสียคือ จำเป็นต้องทำปฏิกิริยาในอุปกรณ์ที่ทนความดันสูง ใช้อุณหภูมิสูง และต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 4 - 5 วัน เช่น ที่อุณหภูมิ 120 - 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 96 - 120 ชั่วโมง

2. การสังเคราะห์สารประกอบเทตระโซล จากโซเดียมเอไซด์

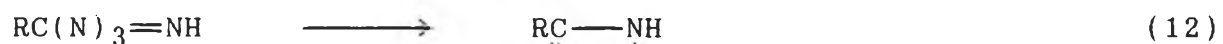
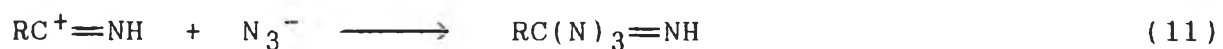
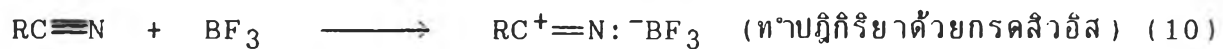
(Sodium Azide) และ สารประกอบไนโตรสชนิดต่าง ๆ 19,20,21,24,25

ในสมัยแรกมีการทำปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลไนโตรส หรือเอริลไนโตรส และโซเดียมเอไซด์โดยใช้กรดอะซิติกในตัวทำละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสที่ความดันสูงได้ผลิตภัณฑ์ นาน 5 - 6 วัน เป็นเทตระโซล ต่อมามีการปรับปรุงการสังเคราะห์ของเทตระโซล โดยนำเอาอัลคิลไนโตรส หรือ เอริลไนโตรส และโซเดียมเอไซด์ มาทำปฏิกิริยาในตัวทำละลาย เช่น ไดเมทิลฟอร์มไมด์ (Dimethyl Formamide) หรือ ไดเอทิลซัลฟอกไซด์ (Diethylsulfoxide) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำขึ้น และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาล้นลง และไม่ต้องใช้ความดันช่วย ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ ไนโตรสที่ทำได้ผลคือไนโตรสที่มีหมู่แทนที่เป็นเอริล หรือ อัลคิล โดยใช้เวลาเพียง 18 - 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส ไนโตรสที่มีหมู่แทนที่ที่สามารถดึงอิเล็กตรอน จะเกิดปฏิกิริยาโดยใช้เวลา และอุณหภูมิต่ำกว่า ตัวทำละลาย ไดเมทิลฟอร์มไมด์ หรือ ไดเอทิลซัลฟอกไซด์ จะดีกว่า โมนอเอธิลอีเทอร์ (Monoethyl Ether) เอธิลอีเทอร์ (Ethyl Ether) เอธิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) และ ไดเอธิลีนไกลคอล (Diethylene Glycol) และตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มไมด์ จะมีประสิทธิภาพดีกว่าไดเอทิลซัลฟอกไซด์ แต่การ

ที่มีจุดเดือดสูงกว่า ทำให้ไอเมธิลฟอร์แมมด์ระเหยออกได้ยากกว่า กลไกโดยทั่วไปของปฏิกิริยา คือ เอไซด์ ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) เข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอน (Carbon) ของหมู่ไนโตรส ตามด้วยการปิดวงของ อิมิโนเอไซด์ (Iminoazide) (1) ได้เป็นวงเทตระโซล ประจุบวกของคาร์บอนที่หมู่ไนโตรส จะเป็นสิ่งจำเป็น ในการเข้าทำปฏิกิริยาของเอไซด์ไอออน

ดังนั้น ปฏิกิริยาจะ เกิดได้ก็ต่อเมื่อสภาวะในการทำปฏิกิริยาเกื้อกูลในการเพิ่มประจุบวกที่คาร์บอน โดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดลิวอิส (Lewis) เช่น โบรอนไตรฟลูออไรด์ (BF_3) เมื่อเติมในปริมาณ 4 - 10 เปอร์เซ็นต์ ของโซเดียมเอไซด์ ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 5-ฟีนิลเทตระโซล (Phenyl Tetrazole) จาก เบนไซโนไนโตรส (Benzonitrile) และ โซเดียมเอไซด์ โดยใช้เวลา 7 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 127 องศาเซลเซียส

กรดลิวอิส หรือโบรตอน จะทำปฏิกิริยาต่อไนโตรเจนของหมู่ไนโตรส ทำให้เกิดประจุบวกที่คาร์บอนของหมู่ไนโตรส และทำให้เอไซด์ไอออนเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่าย ดังแสดงในสมการข้างล่างนี้



(1)

วิธีการสังเคราะห์ข้างต้น แม้ว่าจะทำให้เวลา ในการสังเคราะห์สั้นลง และไม่ต้องใช้ความดันช่วย แต่ก็ยังมีปัญหาในการสังเคราะห์อนุพันธ์ของเทตระโซล บางตัว เช่น แอลคิลเทตระโซล คือ ไม่สามารถแยกจากปฏิกิริยาได้โดยง่าย

3. การสังเคราะห์สารประกอบเทตระโซล จากไตรแอลคิลทินเอไซด์ (Trialkyltin Azide) และสารประกอบไนโตรสชนิดต่าง ๆ 26,27

ก) การสังเคราะห์ไตรอัลคิลทินเอไซด์ สารออร์กาโนทิน (Organotin Compound) ที่มีการเชื่อมพันธะระหว่าง ทิน และไนโตรเจน มีการสังเคราะห์ที่กันน้อยมาก เช่น เอ็น-ไตรเอทิลทินยูเรีย (n-Triethyltinurea) ไตรอัลคิล หรือไดอัลคิล-ทิน-คาร์บอนาไมด์ (Dialkyl-Tin-Carbonamide) สารข้างต้นเหล่านี้ความเสถียรต่อน้ำต่ำ ต่อมาพบว่าสารตัวใหม่ที่ประกอบไปด้วย การเชื่อมพันธะระหว่าง ไนโตรเจน และทิน ซึ่งประกอบด้วย ไตรอัลคิล-ทิน-อิมิดาโซล (Trialkyl-Tin Imidazole) 1,2,4-ไตรอาโซลเบนซิมิดาโซล (1,2,4-Benzimidazole) และ 1,2,3-เบนซ์ไตรอาโซล (1,2,3-Benzotriazole) หลังจากนั้นได้มีการสังเคราะห์ ไตรอัลคิลทินเอไซด์ และ ไตรเอริลทินเอไซด์ สารนี้มีลักษณะคล้ายกับ ไตรฟีนิลเลดเอไซด์ (Triphenyllead Azide) คือไม่เป็นสารวัตถุระเบิด ไตร-เอ็น-บิวทิลทิน เอไซด์ เป็นเพียงสารเดี่ยวที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 1 วิธีเตรียมสารประกอบ ไตรอัลคิลทินเอไซด์ และ ไตรเอริลทินเอไซด์ บางตัว

สาร	วิธีการเตรียม	จุดหลอมเหลว (°C)
ไตรเมทิลทินเอไซด์	a	119.5 - 121.5
ไตรบิวทิลทินเอไซด์	b	ของเหลว
ไตรฟีนิลทินเอไซด์	b	115 - 116

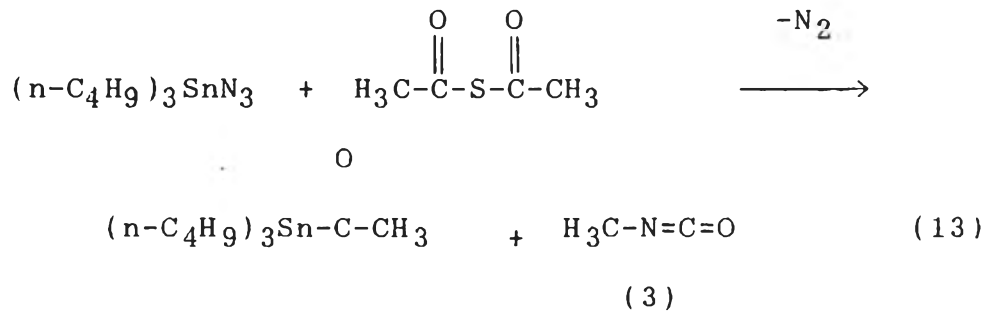
a = $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} + \text{NaN}_3$ ทำปฏิกิริยา ในสภาพสารละลายเข้มข้น

b = $(\text{R}_3)_3\text{SnCl} + \text{NaN}_3$ ทำปฏิกิริยา โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย
 เขย่าที่อุณหภูมิห้อง

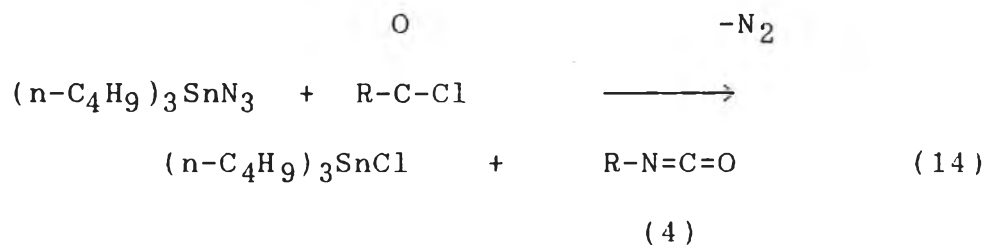
ข) การสังเคราะห์สารต่าง ๆ โดยใช้น้ำ-เอ็น-บิวทิลทินเอไซด์

โทร-เอ็น-บัวทิลทินเอไซด์สามารถนำไปสังเคราะห์สารต่าง ๆ ได้หลายชนิด ดังนี้

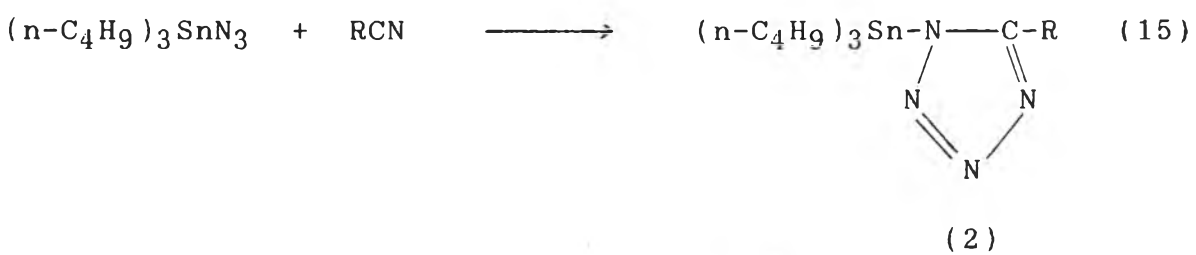
1) สังเคราะห์ เมธิลไอโซไซยาเนต (Methylisocyanate) (3) ตามสมการข้างล่างนี้



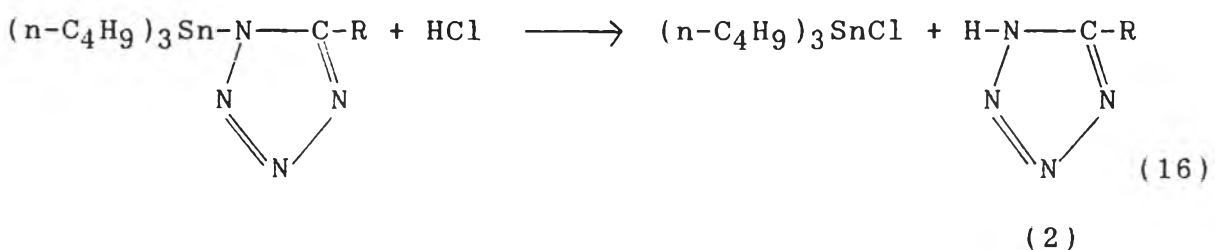
2) สังเคราะห์ แอลคิลไอโซไซยาเนต (4) ตามสมการข้างล่างนี้



3) สังเคราะห์ เทตระโซล (2) ตามสมการข้างล่างนี้



โดยที่ R = หมู่แอริล (Aryl) หรือ หมู่แอลคิล (Alkyl)



การสังเคราะห์ เทตระโซลตามสมการข้างต้นมีข้อดีคือ ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีที่

ไซโซเดียม เอไซด์ และ ไทรแอลคิลเอไซด์ ทำปฏิกิริยาได้ง่ายกับ ไนโตรลที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนกว่าไนโตรลที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น แอลคิลไนโตรล ซึ่งเป็นสารประกอบที่สังเคราะห์ในวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนมาก ส่วนวิธีที่ผ่านมาจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีระหว่างเอไซด์ และไนโตรลที่มีหมู่แทนที่ที่ดึงอิเล็กตรอนติดกับหมู่ไซยานด์

วิทยานิพนธ์นี้ได้ใช้วิธีนี้ในการเตรียมสารประกอบเทอร์โซล

4. การสังเคราะห์สารประกอบเทอร์โซลโดยวิธีอื่น ๆ 28, 29, 30, 31

จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1,1-ไดอะซิโด-1-อีโทกซีอีเทน (1,1-Diazido-1-Ethoxyethane) อีเทนไทอล (Ethanetiol) ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน ได้เป็น 5-เมธิลเทอร์โซล

จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง เอ็น-(แอลฟา-คลอโรเบนซิลลิดีน) คาร์บาโมอิลคลอไรด์ (N-(α -Chlorobenzylidene)Carbamoyl Chloride) และ โซเดียมเอไซด์ ในตัวทำละลายอะซิโตน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ฟินิลเทอร์โซล จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1,1,3,3-เทอร์เมธิลกวานิดีนีียมเอไซด์ (1,1,3,3-Tetramethylguanidium Azide $[[(\text{CH}_3)_2\text{-N}]_2\text{C=NH}_2]^+\text{N}_3^-$) และ 1-เมธิลไซยานาไมด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุพันธ์ของเทอร์โซล

จากการสังเคราะห์โดยวิธีข้างต้นมีข้อเสียคือ ในการเตรียมสารตั้งต้น ซึ่งเป็นสารที่ไม่เป็นที่รู้จักกันนักค่อนข้างยุ่งยากไม่เหมือน 3 วิธีที่ผ่านมา