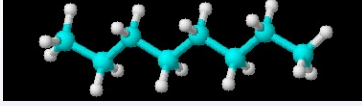


HİDROKARBONLAR



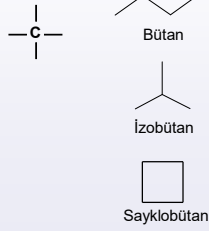
Prof. Dr. Selim ÇETİNKAYA

Petrolün kimyasal yapısı

- Petrol bütün biçimleri ile hidrokarbonlardan oluşur.
- Yeraltından çıkarılan ham petrole değişik oranlarda sülfür, oksijen, nitrojen kum, su, vb. varsa da ana bileşen yaklaşık % 83-87 karbon ve % 11-15 ağırlık oranlarındaki hidrojen oluşmaktadır.
- Hidrokarbonların yapısının iyi anlaşılması için kapalı formüllerinin yanı sıra, şematik açık formülleri de yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Karbonun en dış kabuğunda dört elektromu bulunur ve dört diğer atomla (genellikle H, O, N, veya diğer C) bağlanabilir.
- Bu bağlar şematik olarak dört adet bağ ile gösterilir.

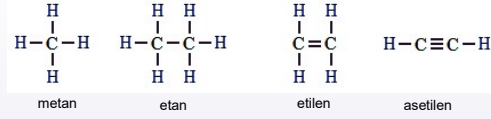
Hidrokarbonlar

- C-C ve C-H bağlarından kısa ve uzun ağlar oluşabilir ve doğal olarak bulunan büyük bir hidrokarbon koleksiyonu oluştururlar.
- Lewis yapıları bir hidrokarbon içindeki tüm karbon atomlarının dört bağına sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, Lewis yapıları üç boyutlu geometriyi göstermemektedir.
- Hidrokarbonların Lewis yapılarının basitleştirilmiş gösteriminde C-H bağları çizilmez, sadece C-C bağları gösterilir.
- Bağların C-C olduğu kabul edilir ve zigzag biçiminde çizilir.
- Sağdaki örnekte bütanın (C₄H₁₀) iki yapısal izomeri ve sayklobütanın basitleştirilmiş gösterimi yer almaktadır.



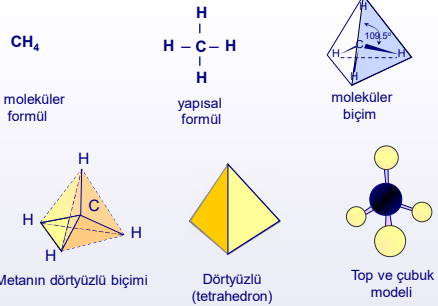
Petrolün kimyasal yapısı...

- Karbon bağlarının her birine bir adet hidrojen (H) bağlanabileceği gibi, başka karbonlar da bağlanabilir. Bu durumda karbonlar arasındaki bağ bir iki ya da üç olabilir.



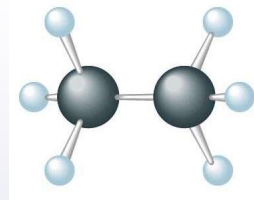
- Bu tür birleşmelerle karbonlar uzun zincirler oluşturabilirler, dal budak salabilirler, kırılıp halkalar oluşturabilirler.
- Birçok halkalar uç uca yan yana, üst üste birleşerek sayısız denecek kadar çeşitli bileşikler oluşturabilirler.
- Normal benzinin 400'den fazla bileşikten oluştuğu belirlenmiştir.

Petrolün kimyasal yapısı...



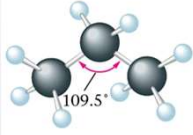
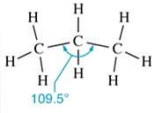
Petrolün kimyasal yapısı...

Etanın top ve çubuk modeli

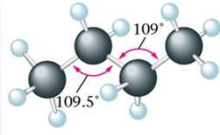
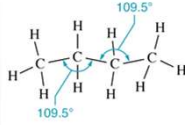


Petrolün kimyasal yapısı...

Propanın yapısı



Bütanın yapısı



Petrolün kimyasal yapısı...

Hidrokarbonların kimyasal yapı ve özellikleri

Grubu	Formülü	Yapı	Doymuşluk
Parafinler (alkanlar)	$C_n H_{2n+2}$	Zincir	Doymuş
Olefinler (alkenler)	$C_n H_{2n}$	Zincir	Doymamış
Diolefinler	$C_n H_{2n-2}$	Zincir	Doymamış
Naftenler (saykloparafinler)	$C_n H_{2n}$	Halka	Doymuş
Aromatikler			
Benzen grubu	$C_n H_{2n-6}$	Halka	Doymamış
Alfa (naftalen) grubu	$C_n H_{2n-12}$	Halka	Doymamış
Antrasen grubu	$C_n H_{2n-18}$	Halka	Doymamış

Parafinler

- Tüm bağları tek olan hidrokarbonlara parafinler (alkanlar) denir.
 - Doymuş zincirli hidrokarbonlardır.
 - Normal parafinler açık zincir yapıdadır.
 - Her atom arasında bir bağ bulunur.
 - Parafin atomları birbirine dörtüzlü (tetrahedral) geometri ile bağlanırlar.
 - Dörtüzlüdeki tüm bağlar $109,5^\circ$ dir.
 - n karbon atomlu parafinlerin hidrojen atom sayısı $2n+2$ dir.
 - Parafinler karbon sayısını belirten aşağıdaki köklere **-an** ekinin getirilmesi ile adlandırılırlar.

1-met 2-et 3-prop 4-büt 5-pent
6-heks 7-hept 8-okt 9-non 10-dek

Parafinler...

Bileşik Kaynama Noktası ($^\circ C$)

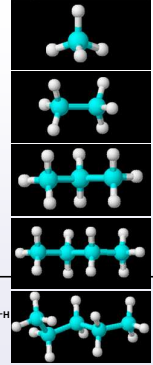
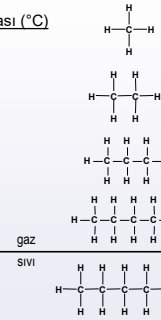
Metan (CH_4) -162

Etan (C_2H_6) -89

Propan (C_3H_8) -42

Bütan (C_4H_{10}) -0,5

Pentan (C_5H_{12}) 36



Parafinler...

Bileşik Kaynama Noktası ($^\circ C$)

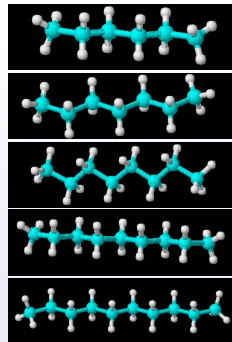
Heksan (C_6H_{14}) 69

Heptan (C_7H_{16}) 98

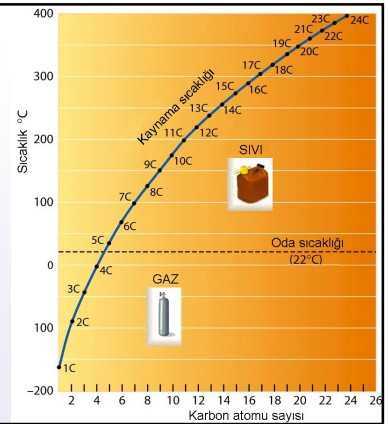
Oktan (C_8H_{18}) 126

Nonan (C_9H_{20}) 151

Dekan ($C_{10}H_{22}$) 174

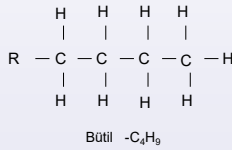
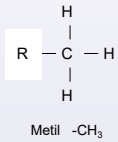
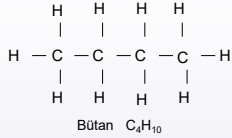
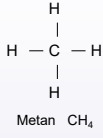


Parafinler...



Parafinler...

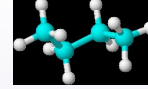
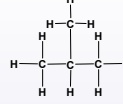
- Bir bağı boş olan izomer dallarına **alkiller** denir.
- Parafin ad kökleri bunlar için de kullanılır. Ancak, köklere **-il eki** getirilir.



Parafinler...

- $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ formülünü sağlamak için molekülün açık zincir yapıda düzenlenmesi zorunlu değildir.

- Örneğin bütan (C_4H_{10}),



Bütan (veya n-bütan)
Kaynama n. = 0°C



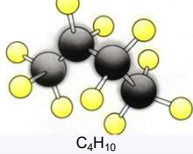
İzobütan
Kaynama n. = -10°C

biçiminde de düzenlenebilir.

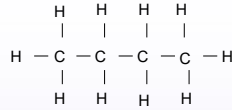
- Birinci türdeki parafinlere normal (kısaca n) parafinler, ikinci türdekilere ise izoparafinler denilmektedir.

Parafinler...

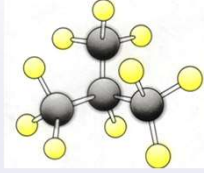
bütan



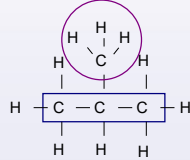
C_4H_{10}



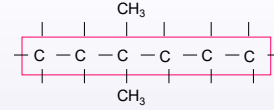
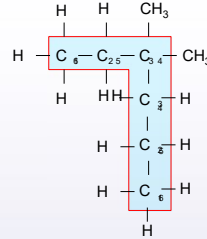
bütanın izomeri



metil propan veya izobütan



Parafinler...

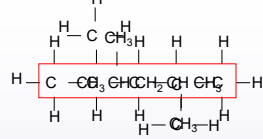


3, 3 dimetil heksan

veya Sayıların en düşük toplamı doğrudur.

4, 4 dimetil heksan

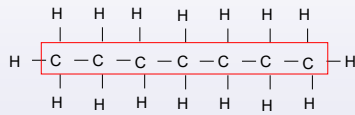
Parafinler...



2, 4-dimetil pentan

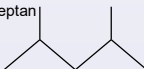
C_7H_{16}
moleküler formül

Sıkıştırılmış yapısal formül



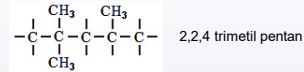
Heptan

Basit gösterim



Parafinler...

- İzomerlerin sayısı karbon sayısı ile orantılı olarak artar.
- Örneğin heptanın (C_7H_{16}) dokuz izomeri olduğu halde, tridekanın ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}$) 802 izomeri bulunmaktadır.
- Farklı izomerlerin belirtilmesinde aşağıdaki gibi bir tanımlama yapılmaktadır.



Bu ad oktanın yalnız bir izomerini (oktan sayısı 100 kabul edilen referans yakıt) belirtir.

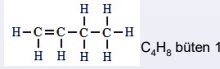
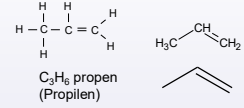
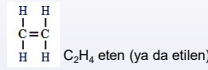
Parafinler...

- İzomerlerin oktan sayılarının yüksek olmaları nedeni ile buji ile ateşlemeli motor yakıtlarındaki miktarları önemlidir.
- Normal parafinler ise kendi kendine ateşlenme kalitesinin yüksek olması nedeni ile diesel yakıtlarında bulunurlar.
- Parafinli yakıtlarda akıcılık sıcaklığa daha az bağımlı olduğundan yağlardaki miktarları önemlidir.

Olefinler

- Petrol içerisindeki yüzdesi oldukça düşük olan olefinler doymamış hidrokarbonlardır.
- Açık zincir yapıdadırlar ve daha çok kriting yakıtlarında bulunurlar.
- Bir adet çift bağı bulunur ve karbon sayısını belirten köklere(-en veya -ilen) eki getirilerek adlandırılırlar.

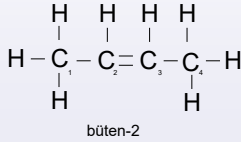
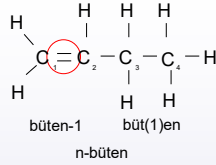
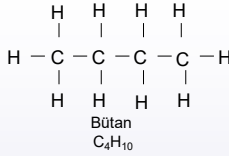
Örnek:



Bütenden sonra yazılan 1 rakamı, çift bağı kaçınıcı karbondan sonra geldiğini belirtmek içindir.

20

Olefinler...

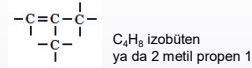


Büt(2)en
C₄H₈

Olefinler...

- Olefinlerin de izomerleri bulunmaktadır.

Örnek:

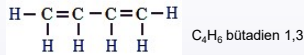


- Olefinler kimyasal olarak aktiflerdir. Hidrojenleme ile parafin oluşturabilir ya da havanın oksijeni ile birleşerek istenmeyen artık sakızı oluştururlar.
- Oksijenle kolayca tepkimeye girmeyen olefinler, oktan sayılarının yüksekliği nedeni ile buji ile ateşlemeli motor yakıtlarında istenen bileşiklerdir.
- Olefin grubu hidrokarbonlar içeren yağların basınç karşı dayanımları iyi olmaktadır.

Diölefinler

- İki adet çift bağı bulunan olefinlere diölefinler denir.
- Doymamış ve açık zincir yapıdaki hidrokarbonlardır.
- Karbon sayısını belirten köklere -dien eki getirilerek adlandırılırlar.

Örnek:

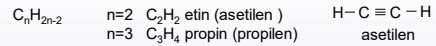


- Diölefinler depolanmaları sırasında yakıtın renklenmesi ve bulutsu sakızlaşma oluşumu nedeniyle istenmeyen bileşiklerdir.
- Sakız, özellikle yakıt sistemini olmak üzere motor çalışmasını ciddi biçimde etkilemektedir.
- Diölefinler sentetik lastik yapımında kullanılmaktadır.

Asetilenler

- En az bir adet üç bağı (C≡C) bulunan olefinlere asetilenler (alkinler) denir.
- Doymamış ve açık zincir yapıdaki hidrokarbonlardır.
- Karbon sayısını belirten köklere -in eki getirilerek adlandırılırlar.

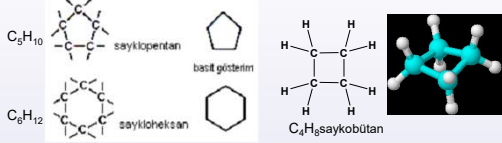
Örnek:



Naftenler (saykloparafinler)

- Doymuş hidrokarbonlardır.
- Halka biçiminde bir yapıya sahiptirler ve genel formülleri (C_nH_{2n}) olefinlerle aynıdır.
- Parafinleri tanımlayan isimlere sayklo ön eki getirilerek adlandırıldıklarından, bunlara saykloparafinler de denilmektedir.

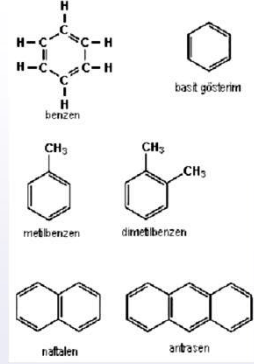
Örnek:



- Ham petrolün %25 inden fazlasını oluşturdukları halde bunların da tamamına yakın bir bölümü saykloheksan ve sayklopentandır.
- Naftenler tüm yakıtlarda bulunurlar ve istenen bileşiklerdir.
- Oktan sayıları yüksektir.

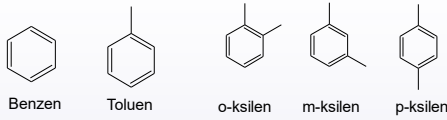
Aromatikler

- Doymamış hidrokarbonlardır.
- Kapalı altı köşeli yapıya sahiptirler.
- Genel formülleri,
 - Benzen serisi C_nH_{2n-6}
 - Naftalen serisi C_nH_{2n-12}
 - Antrasen serisi C_nH_{2n-18}

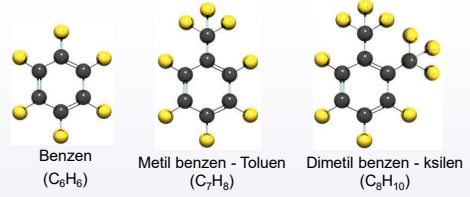


Aromatikler...

Lewis yapılarının basitleştirilmiş gösterimi



Aromatikler...



- Kapalı yapıları nedeniyle diğer doymamış hidrokarbonlara oranla daha kararlı bir yapıya sahiptirler.
- Vuruntu dirençleri izooktandan bile yüksektir.
- Kusursuz benzin katkındırlar (çevre açısından zararlı).
- Katalitik ya da termal krakingle elde edilmektedirler.

Benzen serisi (BTX) ile problemler

- BTX (benzen-toluen-ksilen) benzinin % 40'ı kadar olabilir.
- BTX bileşikleri, yerini aldıkları parafinlerden daha reaktifler ve daha fazla smog oluşumuna yol açarlar.
- Benzen, kanserojen olarak bilinir (lösemiyle bağlantılı).
- Yeni formül benzin (RFG) lere** BTX düzeyleri önemli ölçüde düşürülmüştür.

Bazı hidrokarbonların özellikleri

Bileşimin adı	Formülü	Sınıfı	Kaynama noktası °C	Donma noktası °C	15°C de yoğunluk g/mL	Net ısı değeri MJ/kg	Motor oktan sayısı	
Bütan	C_4H_{10}	n-Parafin	-0.5	-138	0.983	45.73	22.86	89.6
2-Metilbütan	C_5H_{12}	İzoparafin	28	-160	0.624	44.89	29.01	90.3
Hexan	C_6H_{14}	n-Parafin	68.7	-95.3	0.683	44.73	29.66	26.0
2-Metilpentan	C_6H_{14}	İzoparafin	60.3	-154	0.657	44.66	29.34	73.5
Saykloheksan	C_6H_{12}	Naften	80.7	6.6	0.783	43.45	34.02	77.2
Benzen	C_6H_6	Aromatik	80.1	5.5	0.822	40.15	33.00	115
Toluen	C_7H_8	Aromatik	111	-95.0	0.873	40.52	35.37	103.5
Heptan	C_7H_{16}	n-Parafin	98.4	-90.6	0.688	44.57	30.66	0
Oktan	C_8H_{18}	n-Parafin	126	-57	0.706	44.43	31.37	—
2,2,4-Trimetilpentan	C_8H_{18}	İzoparafin	99.2	-107	0.696	44.33	30.94	100
2,3,4-Trimetilpentan	C_8H_{18}	İzoparafin	113	-109	0.723	44.38	32.09	95.9
2,5-Dimetilheksan	C_8H_{18}	İzoparafin	109	-91.1	0.696	44.33	30.94	55.7
Nonan	C_9H_{20}	n-Parafin	151	-53	0.721	44.33	31.96	—
2,6-Dimetilheptan	C_9H_{20}	İzoparafin	135	-103	0.713	44.24	31.54	—

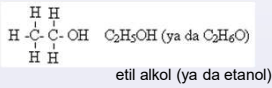
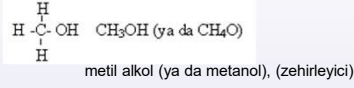
Kaynak: ASTM D5 4B. Physical Constants of Hydrocarbon and Non-Hydrocarbon Compounds.

30

Alkoller

- Alkoller hidrokarbonların kısmen oksitlenmiş bir biçimidir ve genellikle tarımsal ürün artıklarından fermantasyonla elde edilmektedirler.
- Bileşikler doymuştur, açık zincir yapıdadırlar ve genel formülleri (ROH) şeklindedir.
- Buradaki R alkil grubunu, OH ise hidroksili belirtmektedir.
- Parafin grubu adlarına -ol eki getirilerek adlandırılırlar.

Örnek:

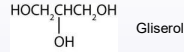


Alkoller...

Bileşimin adı	Görünüşü	Bileşimin adı	Görünüşü
Metanol (C ₁ H ₄ O)		2-metil-1-propanol (C ₄ H ₁₀ O)	
Etanol (C ₂ H ₆ O)		2-metil-2-propanol (C ₄ H ₁₀ O)	
1-propanol (C ₃ H ₈ O)		1-bütanol (C ₄ H ₁₀ O)	
1-propanol (C ₃ H ₈ O) (2. konfigürasyon)		2-bütanol (C ₄ H ₁₀ O)	
2-propanol (C ₃ H ₈ O)		2-bütanol (C ₄ H ₁₀ O) (2. konfigürasyon)	

Alkoller...

- OH grubu polarıdır (oksijen karbona göre daha elektronegatifdir) ve kısa zincir alkoller polar olmayan parafinlerde ve suda çözünürler.
- Bir alkol, iki OH grubu içerirse **diol** (bazen glikol) denir.
- Üç OH grubu alkollere **triol** (bazen gliserol veya gliserin) denir.



Alkoller...

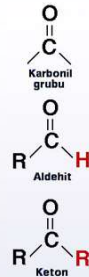
- Alkollerin önemi, doğrudan doğruya motor yakıtı olarak ya da diğer yakıtlara karıştırılarak kullanılabilmesi yanında tarımsal ürün artıklarından elde edilmesi nedeniyle petrole alternatif olmasıdır.
- Temiz yanarlar ve oktan sayıları yüksektir (metanol ve etanolün RON=106).
- En büyük dezavantajları kalorifik değerlerinin düşük olması ve zamanla sulanmalarıdır.
- Metanolün alt ısı değeri 19700 kJ/kg, etanolünki 26800 kJ/kg'dır.

Etanol benzin karşılaştırması

- Etanolün yoğunluğu daha fazladır, 0,74 g/cm³ e karşı 0,79 g/cm³
- Depoda %12 daha fazla etanol
- Etanolün enerji yoğunluğu daha az 43,0 MJ/kg a karşı 26,8 MJ/kg her gramda ~ %40 daha az enerji
- Bir depo etanolle daha az yol

Eterler, aldehitler ve ketonlar...

- Eterler**, iki organik kısmın bir oksijen atomu üzerinden bağ yapmış biçimidir. Eterlerin genel formülü **ROR**'dur.
 - Örneğin dietil eter: CH₃CH₂OCH₂CH₃
- Karbonil grubu**, C ve O atomunun çift bağla oluşturduğu fonksiyonel gruptur. **Karbonil** grubu, aldehitler ve ketonların her ikisinde de bulunur.
- Aldehit**, bir terminal karbon atomuna bağlanan karbonil grubudur.
- Keton**, bir iç karbon atomuna bağlanan karbonil grubuna sahiptir.



SON