SOUTHERN BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMISTRY SOUTH. BRAZ. J. CHEM., Vol.14, No. 14, 2006

PRESENCE OF MERCURY IN PETROLEUM PRESENCA DO MERCÚRIO NO PETRÓLEO

João Marcos Hohemberger; Carlos Pérez Bergmann and Lavinel G. Ionescu*

Departamento de Materiais, Escola de Engenharia,

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, RS – BRASIL.

ABSTRACT

The present article is a review of current knowledge of the presence of mercury in petroleum and natural gas. Effect of mercury on petrochemical processes and its removal are also discussed.

KEYWORDS: Mercury, Petroleum, Natural Gas, Mercury Removal, Petrochemical Processing

RESUMO: O presente artigo é uma resenha sobre a presença do mercúrio no petróleo e no gás natural. O efeito do mercúrio sobre processos petroquímicos e a sua remoção de hidrocarbonetos é discutida.

Palavas Chave: Mercúrio, Petróleo, Gás Natural, Remoção de Mercúrio, Processamento Petroquímico.

Introdução

Varias espécies de mercúrio estão presentes no petróleo e no gás natural, geralmente em quantidades muito pequenas. O mercúrio pode estar presente na forma de elemento livre, Hg, sulfeto de mercúrio, HgS, cloreto mercuroso, Hg $_2$ CI e vários compostos orgânicos de mercúrio. Os complexos de mercúrio e enxofre podem ser derivados de sulfetos, tiol, tiofeno ou mercaptanas. 1-11

Em geral a análise de compostos de mercúrio em petróleo é muito difícil de efetuar, especialmente pela dificuldade de amostragem e pela presença em quantidades muito pequenas. A Tabela I apresenta alguns compostos orgânicos de mercúrio e o respectivo ponto de ebulição.

DOI: 10.48141/SBJCHEM.v14.n14.2006.19 2006.pdf

^{*} To whom correspondence should be addressed:

J. M. Hohemberger; C. P. Bergmann and L. G. Ionescu*

Tabela I – Pontos de ebulição de alguns compostos de mercúrio (ref. 4)

Compostos de Hg	Ponto de ebulição (°C)		
Hg⁰	357		
(CH₃)₂Hg	96		
(C₂H₅)₂Hg	170		
(C₃H ₇)₂Hg	190		
(C₄H ₉)₂Hg	206		

A Tabela II resume a solubilidade de compostos comuns de mercúrio em hexano e a Tabela III mostra alguns valores representativos para a concentração de mercúrio em petróleo bruto e em derivados de petróleo comparados com um valor médio de 1,5 ppm (N=76).

Tabela II. Solubilidade de alguns compostos de mercúrio em hexano (ref. 4)

Espécie	Solubilidade (ppb)	Temperatura (°C)	
Hg⁰	1,200	27,5	
HgCl ₂	11,500	27,5	
CH₃HgCl	>1.000.000	20,0	
(CH₃)₂Hg	∞		

Tabela III. Concentração total de Hg em petróleo e seus derivados (ref. 4)

Tipo	N	Hg (ng/g)	
		Média	Desvio padrão
Petróleo bruto	76	1.505	3.278
Frações leves de petróleo	39	3.009	4.140
Frações pesadas de petróleo	37	1,20	1,49
Condensado total	18	3.964	11.665
Condensado leve	10	7.113	15.240
Condensado pesado	8	20,4	19,7
Destilados leves	14	1,32	2,81
Óleos combustíveis	32	0,67	0,96
Asfalto	10	0,27	0,32

N= 76, valor médio para petróleo bruto (1,5 ppm, N=76)

As Figuras 1 e 2 ilustram respectivamente a quantidade total de mercúrio em amostras de petróleo bruto e nafta provenientes de diversos países. Os resultados foram obtido usando vários métodos de análise, incluindo espectrometria de massa, espectrometria atômica de emissão, análise de ativação de nêutrons, cromatografia líquida de alta pressão e outros.

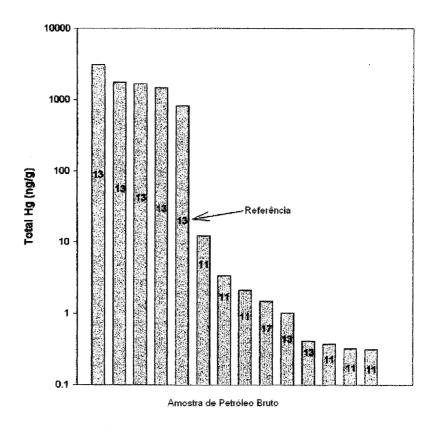


Figura 1. Concentração total de mercúrio em amostras de petróleo bruto. (ref. 4)

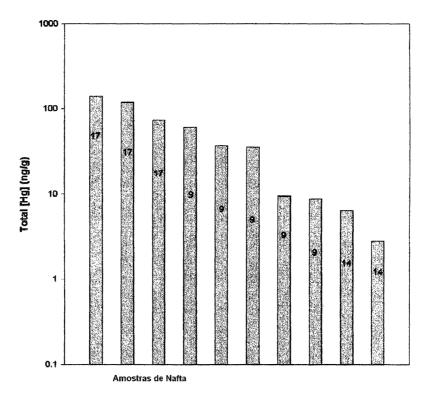


Figura 2. Concentração total de mercúrio em amostras de nafta. (ref. 4)

Efeitos adversos do mercúrio no processamento petroquímico

O mercúrio tem vários efeitos nocivos nas operações que envolvem processamento de gases:

- 1. O mercúrio deposita-se em equipamentos criogênicos e pode causar fraturas, especialmente nas soldas do trocador de calor de alumínio. Existem muitos exemplos de falhas em caixas frias em plantas de processamento de gás e correntes de craqueamento de etileno. A introdução de caixas frias projetadas para resistir ao mercúrio e uso de sistemas de remoção de mercúrio diminuem drasticamente este tipo de acidentes que podem levar a grandes prejuízos econômicos. 1 4
- A mercúrio afeta de maneira negativa vários processos na petroquímica. Plantas de gás usadas para industria química, especialmente a preparação de olefinas, etileno, aromáticos e MTBE, correm risco, não somente nos aspectos que tangem ao equipamento, mas também o envenenamento de catalisadores.
- 3. O mercúrio contamina na maioria dos processos de tratamento, incluindo peneiras moleculares, unidades de dehidratação com glicol e sistemas gasosos de eleiminação de aminas. É muito difícil o tratamento dos líquidos gerados pois, é muito difícil regenerar os sistemas de remoção e dispor os efluentes.
- 4. Materiais que adsorvem o mercúrio no tratamento de gases ou líquidos constituem dejetos muito perigosos para os operadores de plantas, tendo em vista o armazenamento e eliminação dos mesmos.
- 5. A deposição do mercúrio no equipamento representa riscos à saúde e à segurança dos trabalhadores em manutenção, operação e inspeção.
- 6. Lodos contendo mercúrio que provem do tratamento de água, separadores, dessalinizadores e trocadores de calor apresentam resíduos altamente tóxicos, difíceis de armazenar e dispor.
- 7. Efluentes aquosos contendo concentrações altas de mercúrio devem ser tratados antes da sua descarga e isto representa um custo muito alto na operação das plantas.

Aspectos envolvendo a saúde e a segurança

Os aspectos mais críticos envolvendo a saúde e a segurança dos trabalhadores na petroquímica envolve a exposição dos mesmos a vapores de mercúrio e absorção de dialquilmercúrios através da pele. O mercúrio e seus compostos são neurotoxinas. A inspiração de vapor de mercúrio, a ingestão de sais iônicos de mercúrio ou a absorção de compostos de mercúrio através da pele resultam eventualmente em disfunções neurológicas. O período de tempo entre o contato com o mercúrio e o aparecimento de sintomas varia muito e depende do tipo das espécies de mercúrio absorvidas e da magnitude da exposição. Exposição crônica a vapores de mercúrio leva a anomalias psicológicas (excitabilidade), perda de memória, insônia e depressão e sintomas físicos (fraqueza, fadiga, anorexia e perda de peso). No caso mais avançado da doença aparecem tremores. Doses altas de mercúrio

Mercúrio no Petróleo

causam falha total da função renal. Alguns valores típicos de mercúrio encontrados em tecidos biológicos estão ilustrados na Tabela IV.

Tabela IV. Valores padrão de concentração de mercúrio em tecidos biológicos. (ref. 4)

Matriz	Concentração	
Sangue	1–8 mg/l	
Consumo de peixe		
Dieta sem peixe	2,0 mg/l	
Duas refeições por semana	4,8 mg/l	
Duas a quatro refeições por semana	8,4 mg/l	
Urina	4–5 mg/l	
Cabelo	2 mg/g	
Consumo de peixe		
Uma vez por mês	1,4 mg/g	
Uma vez cada duas semanas	1,9 mg/g	
Uma vez por semana	2,5 mg/g	
Uma vez por dia	11,6 mg/g	

Mercúrio no Processamento Petroquímico

O mercúrio tem vários efeitos nocivos nas operações que envolvem processamento de gases. Sem dúvida, o problema começa pela quantidade de mercúrio presente na matéria-prima. Mercúrio líquido em contato com o alumínio pode causar falhas rápidas e sérias. Mercúrio presente até em quantidades muito pequenas no gás natural e no petróleo pode ser concentrado em sistemas de destilação criogênica. Se o mercúrio está presente na forma líquida (por exemplo, durante períodos de interrupção ou paradas das plantas) pode causar danos catastróficos em trocadores de calor de alumínio. As fraturas podem acontecer sem aviso e por causa do crescimento rápido de trincas através do LME. Não existe nenhuma técnica adequada e não-destrutiva para monitorar e proteger as instalações. 6-11

Não só pelas conseqüências na integridade de equipamentos a presença de mercúrio pode ser preocupante. O mercúrio afeta de maneira negativa vários processos na petroquímica. Plantas de gás usadas para indústria química, especialmente a preparação de olefinas, etileno, aromáticos e MTBE, correm risco, não somente nos aspectos que tange ao equipamento, mas também o envenenamento de catalisadores. O mercúrio contamina a maioria dos processos de tratamento, incluindo peneiras moleculares, unidades de dehidratação com glicol e sistemas gasosos de eliminação de aminas. É muito difícil o tratamento dos líquidos contaminados gerados, pois, é muito difícil regenerar os sistemas de remoção e dispor o efluentes. 2 – 7

A deposição de mercúrio no equipamento representa riscos à saúde e à segurança dos trabalhadores em manutenção, operação e inspeção. Da mesma forma, os efluentes aquosos contendo concentrações altas de mercúrio devem ser tratados antes da sua descarga, o que representa um

custo muito alto na operação das plantas. Lodos contendo mercúrio que provêm do tratamento de água, separadores, dessalinizadores e trocadores de calor apresentam resíduos altamente tóxicos, difíceis de armazenar e dispor.

Efeitos adversos do mercúrio em equipamentos

Materiais que adsorvem o mercúrio no tratamento de gases ou líquidos constituem alvos muito perigosos para os operadores de plantas, tendo em vista o armazenamento e eliminação dos mesmos.

Sem dúvida, o principal risco à integridade de equipamento é dado pelos trocadores de calor. O mercúrio deposita-se em equipamentos criogênicos e pode causar fraturas, especialmente nas soldas de trocadores de calor de alumínio. Existem muitos exemplos de falhas em caixas frias em plantas de processamento de gás e correntes de craqueamento de etileno. A introdução de caixas frias projetadas para resistir ao mercúrio e uso de sistemas de remoção de mercúrio diminuíram drasticamente este tipo de acidentes que podem levar a grandes prejuízos econômicos. $^{1-11}$

O sistema de resfriamento, no processo de separação de gases, usa um trocador de calor de placas de alumínio aletada. Há mais de seis décadas é conhecido o efeito devastador do mercúrio sobre alumínio, e a acumulação do mercúrio em plantas de gás natural e na indústria pode levar a conseqüências graves.

Normalmente, o núcleo do trocador é uma liga de alumínio Al3003, com cabeçotes, admissões e tubulações de alumínio Al5083 (a mais comum) ou Al6061, ligas de alumínio e magnésio. A presença de Si na forma de siliceto de magnésio pode contribuir para endurecer as ligas pelo envelhecimento. À temperatura ambiente, o alumínio pode conter em solução aproximadamente 1% de magnésio, porém, os trocadores de calor contêm 4,5%, formando fases metaestáveis que às vezes precipitam Al_3Mg_2 . Este fenômeno é muito lento a temperaturas ambiente e criogênica, porém, se esta liga sofre processos de soldagem, a zona termicamente atingida (ZTA) apresenta uma diminuição considerável no fator k (fator de concentração de tensões), aumentando consideravelmente a sensibilidade ao ataque por metais líquidos.

Remoção do Mercúrio na Petroquímica

A Figura 12 apresenta um fluxograma típico de uma planta para olefinas. Existem trabalhos detalhados para a remoção de mercúrio no gás de craqueamento e de correntes líquidas executado pela Equistar Chemicals LP de Channelview, Texas nos Estados Unidos.

SOUTH. BRAZ. J. CHEM., Vol.14, No. 14, 2006 Mercúrio no Petróleo

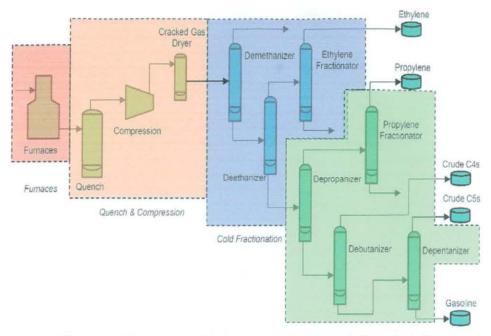


Figura 1 – Fluxograma típico de uma planta de olefinas. (ref. 2)

Em março de 2003, a planta número 2 da Equistar foi parada para manutenção programada, após funcionamento ininterrupto desde novembro de 1997. Foram encontradas quantidades significativas de mercúrio tanto na fase líquida quanto na fase vapor na parte de fracionamento frio da planta, região azul da Figura 1. A presença de mercúrio era esperada, baseada nas paradas anteriores de 1989 e de 1995, e devido ao conhecimento da presença de mercúrio na matéria-prima. A maior diferença entre a parada de 2003 e as outras foi a quantidade e o lugar onde foi encontrado o mercúrio. Nas anteriores, a maior parte do mercúrio foi encontrada em concentrações menores além da região de trocadores de calor. Durante a parada de 2003, o mercúrio foi encontrado em concentrações altas na região de fracionamento frio e compressão e expansão, áreas azul e amarela. As concentrações de mercúrio foram acima de valores recomendados e foram necessários esforços para a proteção do equipamento, pessoal e limitações à exposição dos trabalhadores. A American Conference of Governamental Industrial Hygienists estipulou um valor limite (TLV - threshold limit value) de 0,025 mg/m³ de Hg para uma jornada de 8 horas e uma semana de trabalho de 40 horas. A concentração de mercúrio de fracionamento frio variou entre 0,010 mg/m3 até 0,700 mg/m3. A concentração alta de mercúrio causou atraso em um numero grande de atividades durante a parada. O mercúrio é geralmente removido das correntes de hidrocarbonetos na fase líquida e gasosa usando leitos de adsorventes granulares com substratos como zeólita, carvão ativado, óxidos de metais e/ou alumina e um componente reativo, Ag, KI, CuS, ou outros sulfetos metálicos que ficam ancorados no suporte. Os direitos comerciais de leitos para a remoção de mercúrio dependem da natureza do suporte, do componente reativo e da maneira de ancoramento do último. A Tabela V resume alguns sistemas geralmente usados para a remoção de mercúrio.

Reagente	Substrato	Complexo	Aplicação
Enxofre	Carbono, Al ₂ O ₃	HgS	Gás
Sulfeto de metal	Carbono, Al ₂ O ₃	HgS	Gás, líquido
lodeto	Carbono	Hgl ₂	Líquido seco
Pd + H _{2;} sulfeto de metal	Al ₂ O ₃	HgS	Líquido
Ag	Zeólita	Ag/Hg amalgama	Líquido leve e gás
Óxido / sulfeto de metal	Óxido	HgS	Gás, líquido

Tabela V. Sistemas para remoção de mercúrio de hidrocarbonetos (ref. 11)

Existem vários tratamentos em escala comercial para remover o mercúrio de gás natural, petróleo e frações de corrente de craqueamento na indústria petroquímica. Algumas empresas que colocam à disposição equipamentos em escala comercial são *Equistar Chemicals LP Chanelview Texas* e *UOPLLC* Houston Texas, *Eastman* e OIKON *Ltd., Institute for Applied Ecology Vlade Prekrata*, Zagreb, Croácia.

REFERÊNCIAS

- 1. R. Coade and D. Coldham, "The Interaction of Mercury and Aluminium in Heat Exchangers in a Natural Gas Plants", International Journal of Pressure Vessels and Piping, 83, 336-343 (2006).
- S. Coleman, J. Ries, D. Campbell and K.R. Clark, "Mercury Removal from Cracked Gas and Liquid Streams", presented at 2005 AIChE Spring National Meeting, 17th Annual Ethylene Producers' Conference, Session TA009 – Ethylene Plant Operations, Atlanta, GA, April 12, 2005.
- 3. T.Y. Yan, "A Novel Process for Hg Removal from Gas", Ind. Eng. Chem., 33,3010-3014 (1994).
- 4. S. Mark Wilhelm and N. Bloom, "Mercury in Petroleum", Fuel Processing Technology, 63, 1-27 (2006).
- 5. Z. Spiric, "Innovative Approach to the Mercury Control During Natural Gas Processing", Proceedings of ETCE 2001, Engineering Technology Conference on Energy, February 5-7, 2001, Houston Texas, USA.
- 6. S. J. Pawel, J.R. DiStefano and E.T. Manneschmodt, "Effect of Surface Conditions and Heat Treatment on Corrosion of Type 316L Stainless Steel IN A Mercury Thermal Convection Loop", ORNL/TM-2001/195, Report Prepared for the U.S. Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, 2001.
- 7. J. S. Thompson and J. H. Pavlish, "Cryogenic Trapping of Oxidized Mercury Species from Combustion Flue Gas", Fuel Processing Technology, 65-6,167-175 (2000).

SOUTH. BRAZ. J. CHEM., Vol.14, No. 14, 2006

Mercúrio no Petróleo

8. K. Ina and H. Koizumi, "Penetration of Liquid Metals into Solid Metals and Liquid Metal Embrittlement" Materials Science and Engineering", A387-389, 390-394 (2004).

25

- 9. Y.B. Xu, Y. Zhang, Z.G. Wang and Z.Q. Hu, "Fatigue and Fracture Behavior of Aluminum-Lithium Alloys at Ambient and Cryogenic Temperatures", Scripta Metallurgica et Materialia, 33(2), 179-183 (1995).
- 10. K. Crippen and S. Chao, "Mercury in Natural Gas and Current Measurement Technology" 1997 Gas Quality and Energy Measurement Symposium, February 3-5, Orlando, Florida, pp.
- 11. S. Coleman, G. Nowowiejski and M. Blaschke, "Mercury Removal: An Overview", Paper presented at the 2005 AICHE National Meeting, Atlanta, GA, USA, April 10-14, 2005.