

¿Y EL MERCURIO DONDE ESTA?

Acerca de la Sorción Química y Especiación del Mercurio y sus Compuestos en la Producción de Petróleo y Gas.

José A. Lijó - Juan Carlos Sotomayor
G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.
gpasrl@ciudad.com.ar

Introducción.

Mercurio y cinabrio ya fueron utilizados por Aristóteles en ceremonias religiosas (400 AC) y por Griegos y Romanos para fabricar cosméticos y medicinas.

Más recientemente, recurren al mercurio (en estado metálico) Torricelli (1643) para fabricar sus manómetros, Fahrenheit (1720) para sus termómetros y quienes fabricaron detonadores para explosivos (1799 - fulminato de mercurio).

Sin embargo, el mercurio se ha convertido en un contaminante natural **“maldito”** para productores y refinadores. Desde que fuera detectado en tanques de recuperación de LPG en Groningen en 1972 la cuestión del mercurio en los hidrocarburos ha sido tratada con frecuencia en nuestra industria, en muchos casos para describir las consecuencias de su presencia más que las causas.

En esta contribución, tratamos tres cuestiones vinculadas entre sí, que tienen en común al mercurio. A saber:

- El origen geoquímico del mercurio.
- La importancia de la quimisorción en la remoción del mercurio.
- La distribución (especiación) de las diferentes especies de mercurio en las diferentes matrices de hidrocarburos.

Geoquímica del Mercurio

Con excepción del níquel y vanadio, es poco lo que se conoce acerca del origen de los metales (mercurio incluido) en petróleo y gas.

El origen del mercurio parece estar vinculado a la presencia de rocas eruptivas (vulcanitas) y a depósitos de cinabrio (sulfuro de mercurio – HgS) frecuentemente asociados a pirita (sulfuro de hierro – FeS₂).

El cinabrio (mineral de color rojo) es un compuesto que descompone a 560 °C en sulfuro de hidrógeno - H₂S y mercurio elemental – Hg⁰. Otros minerales de mercurio menos abundantes en la naturaleza son: metacinabrio, calomel (Hg₂Cl₂) y nontroidita (HgO).

La presencia de metacinabrio, forma negra de cinabrio, explicaría la coexistencia de mercurio y sulfuro de hidrógeno en reservorios de nuestra Cuenca Austral ⁽¹⁾.

Es también posible que mercurio y otros metales hayan ingresado al petróleo a través de sus precursora: la materia orgánica sedimentaria (MOS).

En general, los metales tienden a concentrarse en las fracciones pesadas de los crudos (ricas en asfaltos y resinas) en las que también abundan heterocompuestos (azufre, nitrógeno y oxígeno) que confieren a los anillos bencénicos cierto carácter iónico fijador de metales. El mercurio parece ser la excepción.

Las estructuras orgánicas que “**almacenan**” buena parte de los metales del crudo son las porfirinas, provenientes de pigmentos naturales relacionados con la clorofila y la hemoglobina y descubiertas en el petróleo por Triebs en 1930. Las porfirinas están presentes en las fracciones pesadas de los crudos.

Una posible tercer fuente de mercurio podría ser la cesión del mismo por intercambio de arcillas o bien desde aguas subterráneas, protagonistas importantes de la migración secundaria desde la roca madre a la trampa reservorio.

La Sorción Química y el Mercurio

El mercurio y sus compuestos están vinculados a ciertos fenómenos conocidos como de quimisorción (**qs**) en dos aspectos:

- a) La **qs** es la causa por la cual, durante el recorrido pozo-planta, el contenido de mercurio total en los fluidos producidos **decrece**.
- b) La **qs** es el mecanismo por el cual funcionan los procesos no criogénicos de remoción del mercurio de las corrientes que ingresan a la planta, en particular de tratamiento de gas y con menor frecuencia de tratamiento de hidrocarburos líquidos.

Repasemos algunos conceptos sobre **qs** antes de tratar las aplicaciones citadas.

Genéricamente conocida como **sorción** (Mc Bain, 1909), la qs es un fenómeno fisicoquímico por el cual, existe una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase sólida que la que hay en el interior de la misma.

Se distinguen **dos tipos** de sorción, una de ellas se denomina física o de Van Der Waals, la otra química o activada.

La sorción física se produce a través de fuerzas de atracción del tipo de las que determinan la condensación de un vapor.

En la sorción química intervienen enlaces electrónicos bien definidos entre la sustancia sorbida y la superficie sorbente. Es un fenómeno muy específico que depende de la naturaleza de los protagonistas.

Introducida en 1930 por Taylor, se cree que la qs solo tiene lugar en centros específicos activos que pueden representar una pequeña parte de la superficie total ⁽²⁾.

Quimisorción y Producción

Aunque se sabe que muchos metales forman amalgamas (aleaciones mercurio-metal) que resultan corrosivas ⁽³⁾ la información referida a la relación acero-mercurio proviene de otras industrias (cloro-soda que emplea cátodos de mercurio en celdas de acero).

El gas natural surge, en la mayor parte de los reservorios sobresaturado en agua pero, en la mayoría de los reservorios que lo contienen, subsaturado en mercurio. Esta es la causa por la cual, a diferencia del agua, no es posible separar mercurio de corrientes gaseosas en separadores o “slug catchers”.

Solo corriente abajo de las unidades de separación primaria, en los procesos criogénicos y en los contactores glicol/amina se dan condiciones de separación casi totales, al menos del mercurio elemental en estado metálico.

En estudios efectuados de reservorios productores de gas a lo largo de ocho años, se determinó que las líneas de acero no revestidas producían una reducción específica de la concentración del mercurio total del 55 %. Investigaciones de las superficies metálicas luego de 4 años de servicio indicaron que tal reducción puede explicarse por **quimisorción** del mercurio en el acero afectado. Se encontraron además depósitos de cinabrio presumiblemente por reacción del mercurio con compuestos de azufre ⁽⁴⁾.

Estudios realizados en pozos que producen por la formación Rotliegend indican que el mercurio se deposita en el tubing en los primeros 1.000 mt, preferentemente 500 mt de boca de pozo. En los mismos estudios se encontraron 5 mg de mercurio/ Kg de acero.

Entre 20 °C y 50 °C, la concentración de saturación del gas natural con mercurio aumenta 10 veces (13 mg/m³ a 126 mg/m³), podría interferirse que a bajas temperaturas de boca de pozo se favorece la “**condensación**” del mercurio sobre el metal.

En pozos de gas la parte superior del mismo es también la zona de condensación de agua donde se generan, sobre el metal, productos de corrosión adherentes que aumentan la rugosidad del tubing ⁽⁵⁾, esta situación favorece la **qs** por aumento de rugosidad superficial.

Hasta aquí, hemos referido al mercurio en forma general, sin embargo, sobre el acero este puede fijarse en varias formas:

- Como sulfuros adheridos ($\text{HgS} + \text{FeS}_2$).
- Como metal (Hg^0) invasivo en incrustaciones de siderita (FeCO_3), bajo las mismas o con productos de corrosión: magnetita (Fe_3O_4) o hematita (Fe_2O_3).
- Como metal (Hg^0) en sitios dañados por corrosión local (pits).
- Invasivo en fisuras de corrosión (cracks).
- Inter cristalino por difusión en el metal.

En Resumen:

Resulta evidente que son varios los factores que determinan el grado de quimisorción del mercurio ^(*)(en particular la forma elemental) en el caso del tubing:

- Tipo de acero (rugosidad) y revestimiento.
- Presión y temperatura.
- Composición del gas (CO_2 y H_2S en particular) o del petróleo.

- Composición del agua asociada.
- Concentraciones de mercurio en gas y líquidos.

(*) Veremos luego que las diferentes especies del mercurio, se particionan preferencialmente en las diferentes fases ⁽⁶⁾.

Quimisorción y Remoción

La remoción de mercurio (y sus especies) se efectúa actualmente de dos formas:

- a) Por procesos criogénicos.
- b) Por lecho quimisorbente.

En este trabajo solo veremos esta segunda vía en forma breve, para más detalles el lector puede consultar la referencia ⁽⁷⁾.

Un lecho de **qs** esta constituido por un soporte de material granulado o pellets que consiste en un sustrato soporte (zeolita, carbón activado, oxido metálico o alúmina) y un reactivo (sal de plata, ioduro de potasio, sulfuro de cobre, metales amalgamables o sulfuros) unido al soporte.

Al circular el fluido contaminado por el lecho, el mercurio y algunas de sus especies reaccionan con el reactivo pasando a formas químicas estables e insolubles en las corrientes de proceso.

Los sistemas de lecho para **tratamiento de gas** se orientan preferentemente a rellenos de carbón activado impregnados con azufre o sulfuros metálicos.

Los sistemas de lecho para **tratamiento de líquidos** son de carbón activado impregnado en yodo o sulfuros metálicos.

Algunos sistemas incorporan catalizadores que reducen los compuestos de mercurio a Hg^0 , forma más fácilmente removible por **qs** ⁽⁷⁾.

¿Y el Mercurio Donde Esta?

Hemos visto que el mercurio y sus especies pueden, por el mecanismo de qs resultar en parte retenidos en tubing y line pipe **antes** de ingresar con los fluidos a la planta de tratamiento de gas o petróleo.

Veremos ahora las diversas formas bajo las cuales los compuestos de mercurio pueden ingresar a la PTG o PTC.

Repasemos algunas características químicas del mercurio (Hydrargyrum, plata liquida en latin simbolizado Hg).

El mercurio es el único metal de la tabla periódica que existe en estado líquido en condiciones ambientes (estrictamente hablando comparte esta propiedad con galio, cesio y francio).

El mercurio comparte el grupo IIb de la tabla periódica con cadmio y cinc. El cinc es, de los tres, el más abundante en la naturaleza, cadmio y mercurio se presentan en igual proporción pero ambos muy inferior al cinc. Sus formas minerales más abundantes son los sulfuros:

- Sulfuro de Cinc – ZnS – WURZITA.
- Sulfuro de Cadmio – CdS. - GREENNOCKITA
- Sulfuro de Mercurio – HgS – CINABRIO.

En metalurgia es posible obtener los tres metales por tostación oxidativa de los sulfuros.

Cada uno de los elementos del grupo tiene dos electrones por fuera de una estructura “seudogas” es decir externos a una subcapa de completa. Esta propiedad electrónica hace que predomine el estado de oxidación (valencia) +2.

Aun cuando el estado de oxidación +1 del mercurio es importante (Hg_2^{++}) no se tienen pruebas convincentes de la existencia de cinc y cadmio monovalentes.

El ion mercurioso (Hg^+) es la única especie iónica que tiene un enlace metal-metal conocido como DIMERO de forma: $(\text{Hg};\text{Hg})^{++}$. Los compuestos mercuriosos son mucho menos solubles que los mercuricos correspondientes.

Veamos cuantas **formas de mercurio** pueden coexistir constituyendo en suma el mercurio total que analizamos en los hidrocarburos.

COMPUESTOS DEL MERCURIO

- Mercurio en Estado Elemental. (Hg^0):
Disuelto en la matriz (**A**)
No disuelto en la matriz: suspendido y adsorbido pero insoluble en la matriz (**B**)
- Mercurio en Forma de Compuestos:
Inorgánicos (**C**)
Organomercuriales (**D**)
Sulfuros Insolubles (**E**).

Nota: En todos los casos los compuestos pueden estar en forma soluble (subsaturación) o insolubles (sobresaturación). El análisis de mercurio total incluye todas las formas en general pero no discrimina por especie.

Veamos ahora algunas características de cada una de las formas citadas.

A. Mercurio Elemental Disuelto (Hg^0): Se encuentra disuelto en la matriz en forma atómica, es soluble en hidrocarburos líquidos y agua, por ejemplo:

Hexano	: 1,23 ppb
Petroleo (variable)	: 4-23 ppb
Agua	: 50 ppb

B. Mercurio Elemental Suspendido (Hg^0): se encuentra en forma no disuelta, frecuentemente acompañado por HgS y FeS_2 o bien por formas organomercuriales insolubles.

Nota: siendo la tensión superficial del mercurio unas siete veces la del agua, se contrae en gotas esféricas (no moja) y en esa forma es frecuente encontrarlo disperso en sedimentos, incrustaciones y parafinas.

Es muy importante esta ocurrencia por cuanto las formas insolubles solo son removibles por métodos físicos tales como centrifugación y filtración. El lecho de qs no es un filtro.

C. Mercurio Inorgánico: $(\text{HgX}_2)(\text{HgX})$ siendo X un anión nitrato, o más frecuentemente cloruros. Son sales poco solubles en petróleo y condensados pero muy solubles en agua. Los cloruros son cinco veces más solubles en líquidos orgánicos que el mercurio elemental. El cloruro mercurioso (Hg_2Cl_2) o calomel es un polvo blanco insoluble en agua (2mg/lt), por calentamiento libera Hg y forma cloruro mercúrico. Tiene relativamente baja toxicidad. El cloruro mercúrico (HgCl_2) es extremadamente toxico, muy soluble en agua (71,5 mg/lt).

D. Mercurio Orgánico: $(\text{X-Hg}^- \text{R}; \text{R-Hg-R})$ donde R representa un grupo alquilo ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) o arilo (C_nH_n). Estos compuestos son conocidos como organomercuriales, los caracterizan la unión carbono- mercurio del tipo covalente (electrones compartidos). Son solubles en hidrocarburos en mayor proporción que el Hg^0 y se particionan acompañando a las fracciones que se obtienen en el refinado del crudo. Esto no sucede con el Hg^0 que mayormente queda en los residuos de la destilación. Las formas R-Hg-X son muy solubles en agua, petróleo y glicol mientras que las formas R_2Hg son pocos solubles. Los dialquil mercurios (dibutil mercurio PEB 206 °C, por ejemplo) son sumamente tóxicos. Los monoalquil mercurios ($\text{CH}_3\text{-Hg-X}$) presentan baja toxicidad.

Nota: Existen muchos compuestos organomercuriales mercuriales y el actual desafío analítico es la identificación de los mismos.

E. Sulfuros Insolubles: (HgS) frecuentemente asociados al Hg^0 , no son removibles por lecho de qs. El HgS existe en dos formas estables, la cúbica negra formada cuando se mezclan sales de mercurio solubles con sulfuros o metacianuro y la forma hexagonal roja o cinabrio (bermellón) usado como pigmento de pinturas durante muchos años.

En Resumen:

El mercurio, presente en muy diversas formas en los hidrocarburos, segrega a las distintas fases y componentes (matrices) en función de:

- Las solubilidades de las especies en cada matriz.
- Los estados de oxidación (Hg^0 , Hg^+ , Hg^{++}).
- La composición de la matriz.

Especiación de Mercurio y sus Compuestos

“Mientras que la distribución del mercurio (total) en crudos, gas y condensado es bien conocida las formas bajo las cuales se encuentran en estas matrices los compuestos de mercurio es incierta”⁽⁸⁾.

Según IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) **especiación** es sinónimo de **distribución** para especies de compuestos dados en diferentes matrices (para nuestro caso las matrices

posibles son :petróleo, gas, condensado, gasolina natural y los diferentes cortes de petróleo (naftas, gas oil, JP 1) y LPG.

Las especiación se produce como consecuencia de las propiedades del sistema: especies-matriz y de la composición de esta última. Por ejemplo la solubilidad del mercurio (Hg^0) puede variar para siete diferentes crudos entre 0,42 ng/g y 15.200 ng/g y para dos condensados diferentes ser 20.700 ng/g y 49.400 ng/g.

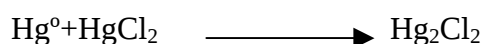
Conocer la especiación de los componentes de mercurio es importante por varias razones:

- Porque permite estimar la presencia de cada especie en los diferentes cortes de refinería, diseñar mejores procesos de remoción y evaluar el impacto ambiental de su combustión.
- Porque permite desarrollar mejores procesos de remoción de mercurio. Por ejemplo: la sorción del $HgCl_2$ por parte del carbón es preferentemente del tipo física, en este caso es muy importante la superficie específica (superficie disponible por unidad de peso) del carbón disponible en el lecho, aspecto que no parece ser particularmente relevante en **qs**.
- Porque permite entender la posible interacción con las instalaciones y los químicos de proceso. Por ejemplo en glicol, el CH_3HgCl es más de 1.000 ppm soluble pero el Hg^0 solo lo es menos de 1 ppm y el HgS menos de 0,01 ppm. El primero puede viajar soluble y los últimos depositarse en las líneas y equipos.
- Porque permite conocer riesgos potenciales al personal de mantenimiento y operación de unidades de procesos. Por ejemplo, hemos visto que los dialquilo mercurios son muy tóxicos en casos de fugas y que el $HgCl_2$ por su alta solubilidad en agua y toxicidad debe controlarse en aguas de descarga.

En Resumen

El problema de la especiación parece ser particularmente analítico, sin embargo es mucho más complejo al menos por dos razones:

- Porque las especies no son inertes, reaccionan entre sí en contacto con aire, con el recipiente de muestreo, con otras especies no mercuriales (en particular del azufre) y con componentes de la matriz en el cual se analizan. Por ejemplo: en condensados el mercurio (Hg^0) reacciona con $HgCl_2$ para formar calomel (Hg_2Cl_2) que es insoluble en hidrocarburos y precipita.



Esta reacción transcurre en 10 días de temperatura ambiente.

- Porque **todas** las especies no se pueden analizar juntas dentro de una matriz que es también compleja debido a que cada grupo requiere “**detectores**” específicos. Las especies deben separarse previamente a su análisis por métodos químicos debido a las interferencias que producirían entre sí durante la detección y cuantificación.

CONCLUSIONES

- Junto a metales conocidos y por conocer el mercurio es un contaminante natural de riesgo tanto para operadores como para instalaciones de producción, tratamiento, transporte y refino.

2. No existe “**un mercurio**” sino una compleja familia de “**mercurio y sus compuestos**” con propiedades específicas de cada miembro y muchos de los miembros pueden coexistir en las fases gas y líquida (agua y hidrocarburo) y en los componentes de cada una de ellos.
3. La tecnología actual de remoción parece estar en estado primitivo. Falta mucho por conocer acerca de ¿Qué debemos remover de las fases líquidas y gaseosas?

Referencias Bibliografía

- (1) Nota Técnica N° 10 (versión 2) – GPA S.R.L. – El Mercurio y sus compuestos en los hidrocarburos.
- (2) O Houghen, K Watson – Principios de los Procesos Químicos III (108).
- (3) J Leeper, Mercury – LNG problem – Hydroc. Proc Nov 1980 (237-240).
- (4) G Grotewold, H D Fuhrberg, W Phillip – Production and Processing of Nitrogen – Rich Natural Gases From Reservoirs in the NE Part of the Federal Republic of Germany – Proc 10 th WPC (1979) V4, p47-54.
- (5) Manual de Aguas Coproducidas con Petróleo y Gas – GPA SRL – pag. 89 a 95.
- (6) M Zettlitzer, W Kleinitz – Mercury in Steel Equipment used for Natural Gas Production – Amounts, Speciation and Penetration Depth – Oil Gas – European Magazine 3/1997 p 25-30.
- (7) S M Willhem – Design Mercury Removal Systems for Liquid Hydrocarbons – Hydrocarbon Processing / April 1999 – pag 61-71.
- (8) B Bouyssiere, F Baco, L Savary, R Lobinski – Analytical Methods for Speciation of Mercury in Gas Condensates .. Oil and Gas Science and Technology – Rev IFP Vol 55 (2000) N° 6 P.639-648.

Otras Referencias Sobre el Tema

- J Morrison – NAM recovers mercury produced with Dutch natural gas – Oil and gas Journal 17/09/72 p 73-74.
- Field Detection and Implications of Mercury in Natural Gas – M Bingham – SPE May 1990 p. 120/124.
- Removal and Treatment of Mercury Contamination at Gas Processing Facilities - S. M. Willhem, A. Mc. Arthur SPE Paper 2972 (1995) (*).
- Processes Prevent Detrimental Effects from As and Hg in Feedstocks. P Sarrazin, C Cameron, y Barthel, M Morrison – Oil and Gas Journal Jan 25 1993.
- EPA – 600 / R – 01- 066 – (2001) Research and Development – Mercury in Petroleum and Natural Gas. (*)

Nota : Todas las referencias citadas (excepto la indicada con (*)) están disponibles en la biblioteca del IAPG.

Antecedentes de los Expositores

José Alberto Lijo – Ingeniero Mecánico UTN; Postgrado UBA Ing. En Petróleo.- Trabajó ocho años en Yacimientos Petrolíferos Fiscales en el área de Termodinámica de Fluidos (PVT). En análisis de fluidos de reservorio se desempeñó once años en Inlab S.A. estando también a cargo del servicio de toma de muestra. Trabajó en Operaciones Especiales Argentina S.A. donde estuvo a cargo de mediciones físicas por cuatro años. En 1994 constituye GPA Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., empresa de servicios de toma de muestra, análisis y consultoría para gas petróleo y agua en la industria petrolera, donde actualmente se desempeña como socio gerente. Docente de Fluidos de Reservorio en Postgrado UBA.

Juan Carlos Sotomayor – Trabajo ocho años en Yacimientos Petrolíferos Fiscales –DID M. y G. De Explotación entre 1970 y 1978, en las áreas de Estimulación y Recuperación Asistida (procesos inmiscibles). Desde 1978 a 1989 se desempeñó en Inlab S.A., como encargado del análisis de aguas, petróleos y como coordinador de servicios geológicos. Entre 1989 y 1994 ocupó el cargo de supervisor del servicio analítico de campo en Operaciones Especiales Argentinas S.A. En 1994 constituye GPA Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., empresa de servicios de toma de muestra, análisis y consultoría para gas, petróleo y agua, en la industria petrolera, donde actualmente se desempeña como socio gerente...