

NGHIÊN CỨU THỬ NGHIỆM CHẾ BIẾN DẦU THÔ CÓ HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH CAO TẠI NHÀ MÁY LỌC DẦU DUNG QUẤT

Bùi Ngọc Dương, Mai Tuấn Đạt, Trần Hải Ninh, Lê Quốc Việt, Mai Việt Thắng, Trương Văn Tuyến, Nguyễn Thị Thanh Yên

Công ty cổ phần Lọc hóa dầu Bình Sơn (BSR)

Email: yenntt@bsr.com.vn

<https://doi.org/10.47800/PVSI.2025.05-01>

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu thử nghiệm chế biến dầu Murban tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Nghiên cứu được thực hiện nhằm đánh giá sự ảnh hưởng của hàm lượng lưu huỳnh trong nguồn dầu thô đầu vào đối với các sản phẩm lọc dầu, hiệu quả sử dụng phụ gia DeSO_x tại phân xưởng cracking xúc tác (RFCC) và hiệu quả vận hành của các phân xưởng xử lý lưu huỳnh như ARU (amine regeneration unit) và SRU2 (sulfur recovery unit) sau cải tiến. Số liệu thực nghiệm thu được là cơ sở để nhà máy tiếp tục tối ưu hóa phối trộn nguồn nguyên liệu, kiểm soát chất lượng sản phẩm cũng như khí thải nhằm đảm bảo hiệu quả kinh tế - kỹ thuật và giảm thiểu tác động môi trường khi hướng tới chế biến các loại dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh cao.

Từ khóa: Dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh cao, dầu Murban, tối ưu hóa, Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

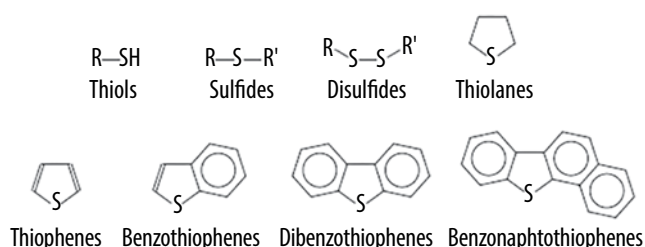
1. Giới thiệu

Dầu thô là một hỗn hợp phức tạp chủ yếu gồm các hợp chất hydrocarbon có cấu trúc và khối lượng phân tử khác nhau, cùng với sự hiện diện của các nguyên tố như lưu huỳnh, nitơ, oxy và một lượng nhỏ kim loại. Đây là nguồn nguyên liệu quan trọng trong ngành công nghiệp năng lượng, đóng vai trò thiết yếu trong sản xuất các loại nhiên liệu phục vụ nhu cầu sinh hoạt của con người, bao gồm xăng, dầu diesel, dầu hỏa và khí hóa lỏng (LPG). Bên cạnh đó, dầu thô còn là nguyên liệu đầu vào cho ngành hóa dầu, góp phần vào sản xuất nhựa, sợi tổng hợp và các hóa chất công nghiệp khác.

Lưu huỳnh là một trong những chất gây ô nhiễm chính trong dầu thô, làm gia tăng độ phức tạp của quá trình tinh chế. Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu thô có thể dao động từ 0,1 - 8% khối lượng, với hầu hết các hợp chất lưu huỳnh tồn tại dưới dạng phân tử hữu cơ như sulfide, disulfide, mercaptan (thiol), thiolane, thiophene và các hợp chất có cấu trúc phức tạp hơn như benzothiophene, dibenzothiophene, benzonapthothiophene (Hình 1) [1, 2]. Dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh cao thường khó xử lý hơn do lưu huỳnh gây tác động tiêu cực đến các thiết

bị, xúc tác và chất lượng sản phẩm trong quá trình lọc dầu. Khi nhiên liệu chứa nhiều lưu huỳnh được đốt cháy sẽ tạo ra khí SO_2 , góp phần gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Vì vậy, việc xác định và kiểm soát hàm lượng lưu huỳnh trong dầu thô và các phân đoạn của nó là cần thiết để đảm bảo chất lượng sản phẩm, duy trì an toàn công nghệ của nhà máy và giảm tác động tiêu cực đến môi trường [3].

Theo thiết kế, Nhà máy Lọc dầu Dung Quất có thể chế biến dầu thô Bạch Hổ hoặc hỗn hợp bao gồm 85% dầu Bạch Hổ và 15% dầu thô Dubai. Tuy nhiên, trữ lượng dầu Bạch Hổ đang suy giảm nhanh, dẫn đến lượng dầu thô Bạch Hổ không đáp ứng đủ nhu cầu nguyên liệu cho nhà máy vận hành tại 100% công suất thiết kế. Vì vậy, Công ty cổ phần Lọc hóa dầu Bình Sơn (BSR) đã nghiên cứu bổ sung vào giỏ dầu thô các loại dầu khác có tính chất tương đương từ các nguồn trong nước hoặc nhập khẩu. Phần lớn các loại dầu thô nhập khẩu có tính chất phù hợp để chế



Hình 1. Cấu trúc phân tử các hợp chất lưu huỳnh trong dầu thô.



Ngày nhận bài: 9/7/2025.

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 10 - 31/7/2025.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 31/7/2025.

biến tại nhà máy đều có hàm lượng lưu huỳnh cao hơn nhiều so với dầu thô khai thác nội địa, nên việc tăng tỷ lệ các loại dầu thô này sẽ làm tăng hàm lượng lưu huỳnh trong hỗn hợp nguyên liệu đầu vào sau khi phối trộn. Nhằm nâng cao khả năng xử lý lưu huỳnh trong hỗn hợp dầu thô đầu vào của nhà máy, hướng tới chế biến đa dạng các loại dầu thô nhập khẩu, BSR đã thực hiện một số giải pháp cải tiến công nghệ như: (i) sử dụng phụ gia DeSO_x tại phân xưởng cracking xúc tác nhằm giới hạn lượng SO_x phát thải từ thiết bị tái sinh không vượt quá ngưỡng cho phép thải ra môi trường ($\leq 520 \text{ mg/Nm}^3$); (ii) nâng công suất xử lý của phân xưởng SRU2 lên hơn 100% công suất thiết kế để tăng khả năng thu hồi lưu huỳnh có trong dòng khí chưa nạp liệu bằng cách chuyển đổi amine tại phân xưởng tái sinh amine ARU từ loại DEA (diethanolamine) sang MDEA (methyldiethanolamine) nhằm hấp thụ chọn lọc H_2S , giảm hàm lượng khí CO_2 trong dòng khí chưa đầu vào SRU2, hỗ trợ tăng công suất phân xưởng này.

Tháng 12/2024, BSR đã tiến hành chế biến thử nghiệm dầu Murban với tỷ lệ lên đến 12% thể tích. Nghiên cứu này nhằm đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng lưu huỳnh trong nguồn nguyên liệu đến chất lượng các sản phẩm thu được và khả năng xử lý lưu huỳnh của các phân xưởng công nghệ sau khi cải tiến. Trong trường hợp thử

nghiệm thành công dầu Murban ở 12% thể tích, nhà máy có thể xem xét tiếp tục nâng tỷ lệ chế biến dầu Murban để nghiên cứu hiệu quả vận hành của hệ thống công nghệ.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

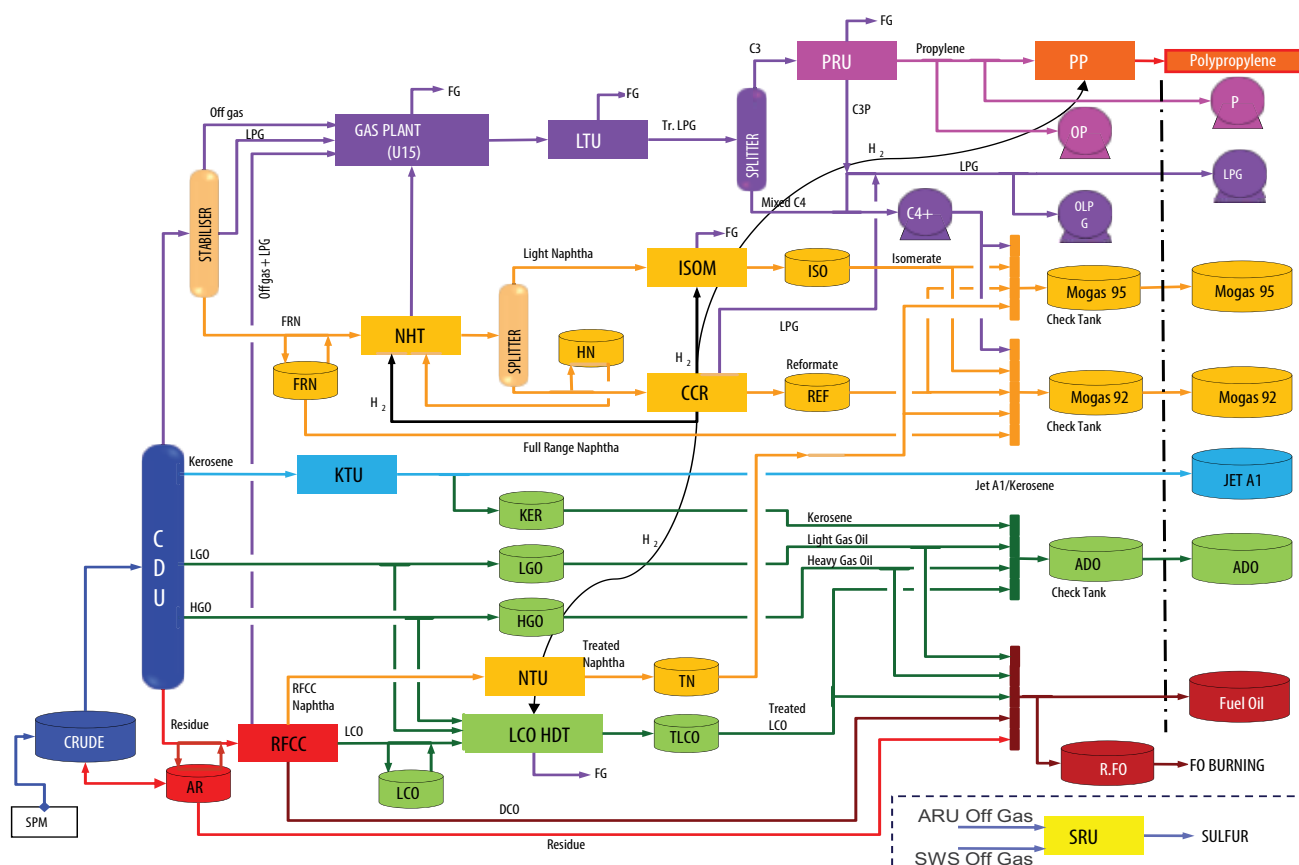
2.1. Đối tượng nghiên cứu

BSR đã lựa chọn dầu thô Murban có hàm lượng lưu huỳnh cao làm đối tượng nghiên cứu chính, kết hợp phối trộn với các loại dầu ngọt khai thác trong nước như Bạch Hổ, Heavy Bạch Hổ, Sư Tử Đen, Rạng Đông, Tê Giác Trắng, Hải Thạch, Chim Sáo... để chế biến thử nghiệm tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp thực nghiệm: Thử nghiệm chế biến hỗn hợp có chứa dầu Murban với tỷ lệ phối trộn từ 0 - 12% thể tích trên hệ thống công nghệ của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Cấu hình công nghệ của nhà máy được mô tả trong Hình 2.

- Phương pháp phân tích thí nghiệm: Phân tích các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm (LPG, xăng, diesel, dầu đốt...) và khí thải trong quá trình thử nghiệm theo các tiêu chuẩn như ASTM D4294 (hàm lượng lưu huỳnh tổng), trị



Hình 2. Cấu hình công nghệ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

số acid (ASTM D664), ASTM D3227 (hàm lượng lưu huỳnh mercaptan), ASTM D5504 (hàm lượng H₂S), ASTM D6522 (hàm lượng CO, NO_x, SO_x trong khí thải của phân xưởng RFCC)...

- Phương pháp thống kê, so sánh: Thu thập các số liệu nhằm đánh giá chất lượng nguồn nguyên liệu, sản phẩm, hiệu quả xử lý lưu huỳnh và tình trạng vận hành của các phân xưởng.

3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ dầu Murban trong hỗn hợp chế biến đến tính chất sản phẩm

3.1. Tính chất dầu thô nghiên cứu

Nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ dầu Murban trong hỗn hợp dầu thô chế biến đến tính chất các dòng sản phẩm, nhóm tác giả đã chuẩn bị nguyên liệu đầu vào từ các loại dầu ngọt như Bạch Hổ, Sư Tử Đen, Rạng Đông, Tê Giác Trắng, Hải Thạch... pha trộn với dầu Murban có hàm lượng lưu huỳnh cao. Một số đặc tính cơ bản của các loại dầu thô được mô tả trong Bảng 1. Các loại dầu khai thác tại Việt Nam hầu hết có chất lượng cao, chứa hàm lượng lưu huỳnh rất thấp (< 0,1% khối lượng), thuộc nhóm

dầu paraffinic. Trong khi dầu thô thử nghiệm Murban là loại nhập khẩu, được khai thác chủ yếu từ các mỏ dầu ngoài khơi Abu Dhabi (UAE). Dầu này có khối lượng riêng ở 15°C là 0,8246 g/cm³ và hàm lượng lưu huỳnh 0,769% khối lượng, nằm trong nhóm dầu thô nhẹ, chua, thuộc loại dầu thô trung gian (thành phần chủ yếu chứa hỗn hợp hydrocarbon paraffinic và naphthenic). So với dầu thô Bạch Hổ, dầu Murban chứa ít các kim loại Na, Ca, có hàm lượng V cao.

Quy định kỹ thuật đối với hàm lượng lưu huỳnh của dầu thô đầu vào Nhà máy Lọc dầu Dung Quất tối đa 0,14% khối lượng, do vậy dầu Murban được tính toán phối trộn với các loại dầu thô khác theo tỷ lệ tăng từ 0 - 12% thể tích để điều chỉnh hàm lượng lưu huỳnh tổng của nguyên liệu nằm trong mức cho phép (Bảng 2) [4].

Tính chất hỗn hợp dầu thô chế biến được trình bày trong Bảng 3. Theo Hình 3, các đặc tính hóa lý của các mẫu dầu thô thay đổi theo thành phần hỗn hợp chế biến: hàm lượng lưu huỳnh và kim loại V trong các mẫu có xu hướng tăng dần theo tỷ lệ dầu Murban, trong khi khối lượng riêng dao động phụ thuộc vào tỷ lệ phân bố của các loại

Bảng 1. Tính chất các loại dầu thô chế biến

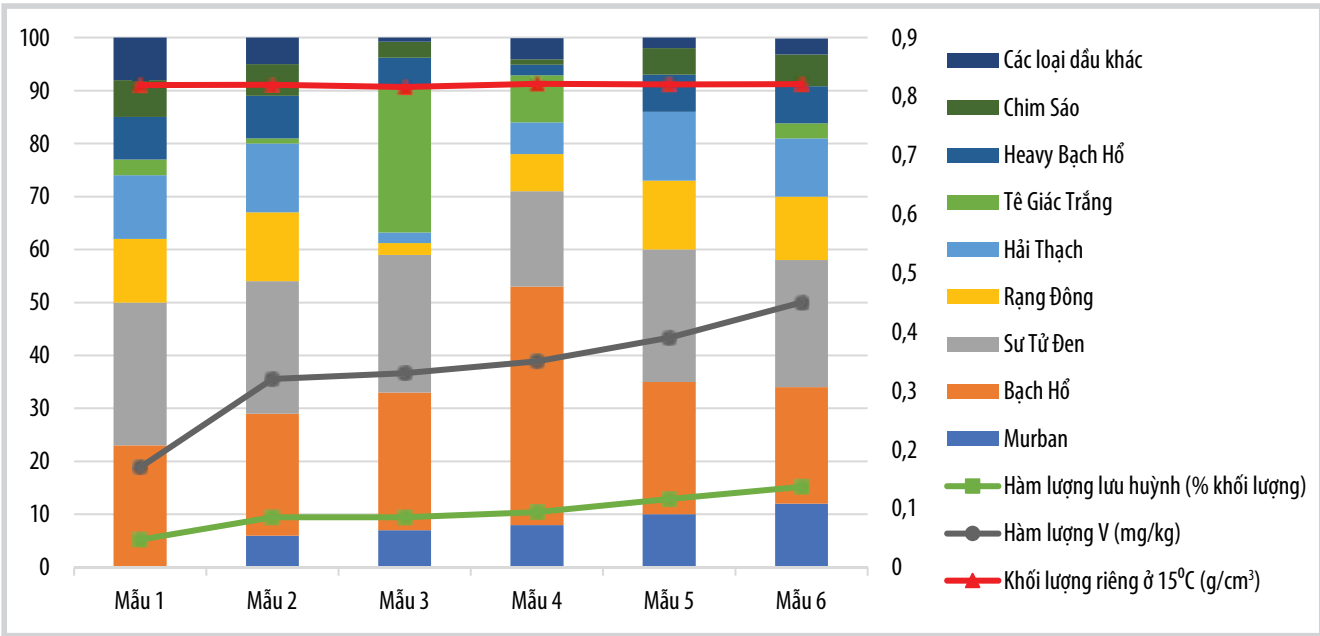
TT	Chỉ tiêu chất lượng	Murban	Bạch Hổ	Sư Tử Đen	Rạng Đông	Hải Thạch	Tê Giác Trắng	Heavy Bạch Hổ	Chim Sáo
1	Khối lượng riêng ở 15°C (g/cm ³)	0,8246	0,8247	0,7967	0,8225	0,8248	0,8221	0,8487	0,8147
2	Hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng)	0,769	0,041	0,026	0,046	0,0363	0,0468	0,0756	0,0302
3	Trị số acid (mgKOH/g)	0,012	0,037	0,017	0,058	0,052	0,054	0,078	0,034
4	Cặn carbon (% khối lượng)	1,41	1,25	1,35	1,54	0,03	1,54	2,93	1,2
5	Hàm lượng các kim loại (mg/kg)								
	Fe	0,949	2,43	1,31	1,64	0,094	1,22	2,7	6,22
	Ni	1,92	3,99	1,99	3,54	0,044	4,4	7,75	1,84
	V	2,81	0,174	0,11	0,122	0	0,129	0,447	0
	Ca	0,852	5,73	0,6	1,72	0,131	0,588	5,26	0,731
	Na	2,18	17,3	1,95	5,18	0,576	1,12	5,09	1,64
6	Điểm đông đặc (°C)	-9	36	27	24	18	27	36	36
7	UOP K	12,18	12,64	12,63	12,52	11,85	12,51	12,44	12,68

Bảng 2. Thành phần hỗn hợp dầu thô chế biến thử nghiệm

TT	Tên dầu thô	Thành phần hỗn hợp dầu thô (% thể tích)					
		Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6
1	Murban	0	6	7	8	10	12
2	Bạch Hổ	23	23	26	45	25	22
3	Sư Tử Đen	27	25	26	18	25	24
4	Rạng Đông	12	13	2	7	13	12
5	Hải Thạch	12	13	2	6	13	11
6	Tê Giác Trắng	3	1	28	9	0	3
7	Heavy Bạch Hổ	8	8	5	2	7	7
8	Chim Sáo	7	6	3	1	5	6
9	Các loại dầu khác	8	5	1	4	2	3

Bảng 3. Tính chất hỗn hợp dầu thô chế biến

TT	Chỉ tiêu chất lượng	Quy định kỹ thuật/Giá trị tiêu biểu	Giá trị thực tế					
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6
1	Tỷ lệ dầu thô Murban trong hỗn hợp chế biến (% thể tích)	-	0	6	7	8	10	12
2	Khối lượng riêng ở 15°C (g/cm ³)	0,810 - 0,845	0,8191	0,8196	0,8159	0,8217	0,8205	0,8208
3	Hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng)	≤ 0,14	0,047	0,085	0,085	0,094	0,116	0,137
4	Trị số acid (mgKOH/g)	≤ 0,3	0,08	0,08	-	-	-	0,07
5	Hàm lượng chloride hữu cơ (mg/kg)	≤ 0,15	0,08	0,09	-	0,06	-	0,06
6	Hàm lượng muối (mg/kg)	≤ 350	27,3	23,4	33,4	39,5	30,7	22,9
7	Cặn carbon (% khối lượng)	≤ 1,8	-	1,36	-	1,28	1,35	1,39
8	Hàm lượng Ca (mg/kg)	≤ 5	4,49	3,44	3,9	4,5	4,37	4,37
9	Hàm lượng Fe (mg/kg)	≤ 5	4,53	4,58	5,29	5,52	5,28	5,33
10	Hàm lượng Ni (mg/kg)	-	3,12	3,12	3,2	3,7	2,96	3,21
11	Hàm lượng V (mg/kg)	-	0,17	0,32	0,33	0,35	0,39	0,45



Hình 3. Sự thay đổi tính chất của hỗn hợp nguyên liệu dầu vào theo thành phần dầu thô.

dầu ngọt khác. Nhìn chung, tính chất các mẫu dầu thử nghiệm đều đáp ứng quy định kỹ thuật cho dầu thô đầu vào phân xưởng chưng cất dầu thô (CDU).

3.2. Tính chất các sản phẩm của phân xưởng CDU

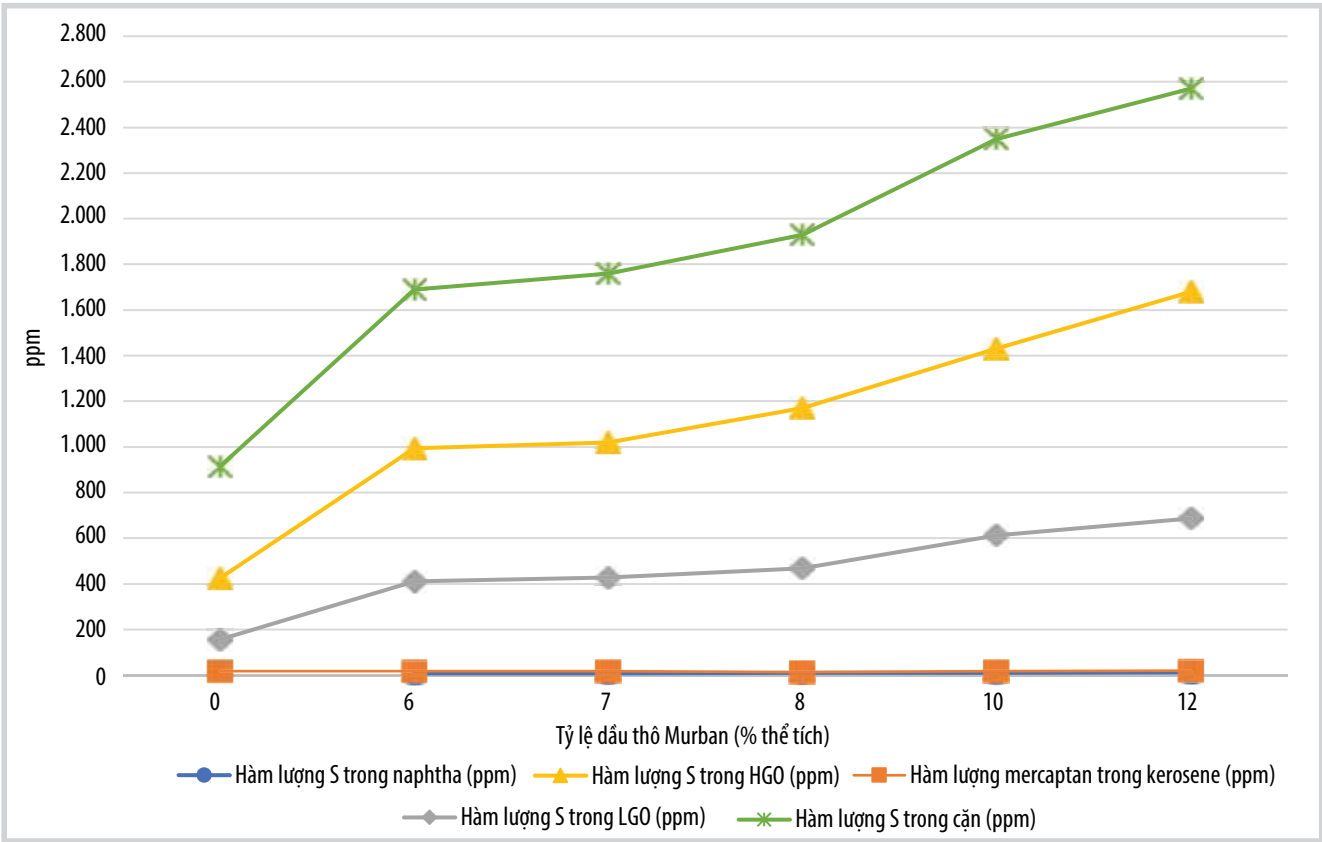
Dầu thô sau khi tách muối và nước được gia nhiệt đến nhiệt độ cần thiết và đi vào phân xưởng CDU. Tại đây, dầu thô được phân tách thành các phân đoạn như: khí, naphtha, kerosene, gasoil nhẹ (LGO), gasoil nặng (HGO) và cặn chưng cất. Tính chất hóa lý các sản phẩm được thể hiện trong Bảng 4.

Kết quả Bảng 4 cho thấy khi tăng tỷ lệ dầu thô Murban từ 0 - 12% thể tích, hầu hết tính chất của các dòng sản phẩm từ phân xưởng CDU dao động trong phạm vi các giá

trị tiêu biểu, ngoại trừ chỉ tiêu thành phần cất của naphtha và hàm lượng lưu huỳnh của các phân đoạn. Chênh lệch giá trị thành phần cất 95% thể tích của naphtha so với giá trị tiêu biểu không đáng kể nên không gây ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm cuối cùng (do naphtha tiếp tục được xử lý ở các phân xưởng khâu sau như NHT, ISOM, CCR). Riêng đối với hàm lượng lưu huỳnh, chỉ tiêu này có sự thay đổi rõ nhất. Hình 4 thể hiện sự thay đổi hàm lượng lưu huỳnh của các phân đoạn chưng cất theo tỷ lệ dầu Murban trong hỗn hợp chế biến. Hàm lượng lưu huỳnh trong naphtha và hàm lượng mercaptan trong kerosene có xu hướng tăng nhẹ, tuy nhiên các giá trị này vẫn nằm ở mức khá thấp so với quy định tối đa 100 ppm đối với hàm lượng lưu huỳnh trong naphtha và 30 ppm đối với

Bảng 4. Tính chất các sản phẩm của phân xưởng CDU

TT	Tên sản phẩm	Chỉ tiêu chất lượng	Quy định kỹ thuật/Giá trị tiêu biểu [4]	Giá trị thực tế					
				Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6
1	LPG	Hàm lượng C5+ (% mol)	≤ 2,75	1,74	1,36	1,11	0,75	0,59	2,18
2	Naphtha	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m³)	710 - 740	718,7	725,5	716,7	721,8	724,3	724,3
		Thành phần cất 95% thể tích (°C)	135 - 170	134,2	135,4	133,8	134,6	134,3	133,5
		Hàm lượng lưu huỳnh (ppmwt)	≤ 100	-	6,7	7,9	9,2	9,6	11
		Hàm lượng C ₄ (% khối lượng)	≤ 1,5	1,01	1,28	1,25	1,14	1,4	0,77
3	Kerosene	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m³)	775 - 820	778	783,8	777,2	781,1	784,4	784,6
		Điểm chớp cháy (°C)	≥ 38	39	40	38,5	40	41	41
		Điểm băng (°C)	≤ -47	-59,2	-59,4	-60,6	-59,6	-59,5	-59,9
		Điểm khói (°C)	≥ 18	29	26,2	28,2	26,8	26	26,1
		Hàm lượng mercaptan (ppm)	≤ 30	16,3	16,3	17,8	13,4	17,6	18,5
		Hàm lượng nước (ppm)	≤ 120	84	93	90	-	-	90
4	LGO	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m³)	805 - 835	810,5	818,4	811,1	816,4	818,7	818,9
		Thành phần cất 90% thể tích (°C)	≤ 360	297,9	300,5	298,8	292,1	300,6	300,3
		Điểm đông đặc (°C)	≤ -10	-12	-12	-12	-12	-9	-14
		Hàm lượng lưu huỳnh (ppmwt)	≤ 200	156	410	427	469	613	687
5	HGO	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m³)	825 - 855	835,4	839,3	837,7	839,7	841,7	841,8
		Thành phần cất 90% thể tích (°C)	320 - 400	381,1	377,6	389,8	388,1	389,2	382,6
		Điểm đông đặc (°C)	≤ 30	21	27	27	27	27	24
		Hàm lượng lưu huỳnh (ppmwt)	≤ 700	425	993	1.020	1.170	1.430	1.680
6	Cặn chưng cất	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m³)	850 - 950	885	887,3	887,6	888,9	889,6	889,6
		Hàm lượng lưu huỳnh (ppmwt)	700 - 1.800	915	1.690	1.760	1.930	2.350	2.570
		Cặn carbon (% khối lượng)	≤ 3,55	3,39	3,42	3,4	3,1	3,41	3,38



Hình 4. Sự thay đổi của hàm lượng lưu huỳnh và mercaptan trong các phân đoạn chưng cất theo tỷ lệ dầu thô Murban.

hàm lượng mercaptan trong kerosene. Ngược lại, hàm lượng lưu huỳnh đặc biệt tăng cao ở các phân đoạn nặng hơn như LGO, HGO và cặn chưng cất, cao hơn ngưỡng giá trị tiêu biểu, lần lượt là ≤ 200 , ≤ 700 và $700 - 1.800$ ppm. Kết quả này cho thấy, sự phân bố các hợp chất lưu huỳnh trong dầu Murban chủ yếu tập trung tại các phân đoạn nặng, có khoảng nhiệt độ sôi cao.

Như vậy, việc bổ sung dầu thô Murban vào hỗn hợp nguyên liệu đầu vào của nhà máy có ảnh hưởng khác nhau đến tính chất của các sản phẩm:

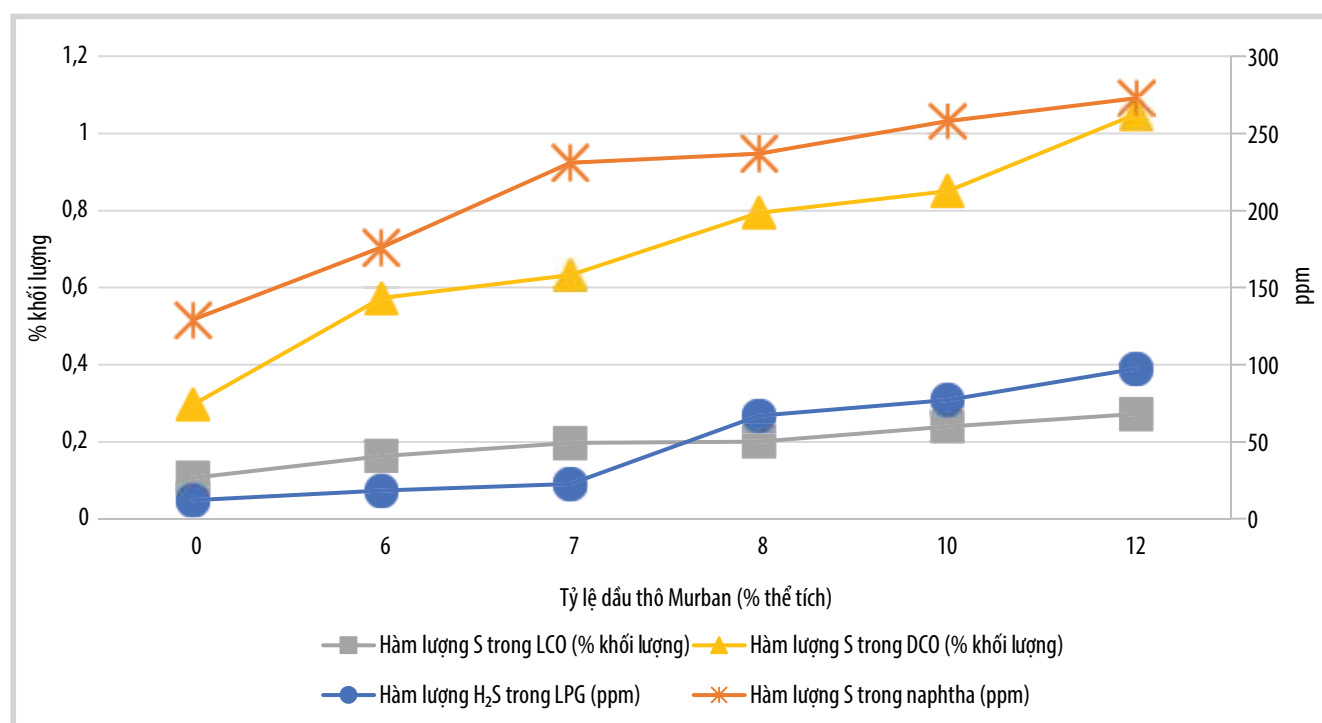
- Đối với nhiên liệu xăng RON 92/95 và nhiên liệu máy bay phản lực Jet A-1: Hàm lượng lưu huỳnh và mercaptan dao động trong phạm vi không đáng kể và có giá trị thấp hơn so với định mức quy định nên không gây ảnh hưởng đến chất lượng của xăng thành phẩm.

- Đối với dầu diesel DO 0,05S: Dầu diesel được pha trộn từ 4 cấu tử chính là kerosene (10 - 14% thể tích), LGO (40 - 50% thể tích), HGO (15 - 20% thể tích) từ phân xưởng CDU và T-LCO (20 - 30% thể tích) từ phân xưởng LCO-HDT, với giới hạn hàm lượng lưu huỳnh không cao hơn 500 ppm. Tuy nhiên, khi chế biến thử nghiệm từ 6% thể tích dầu Murban trở lên, nồng độ lưu huỳnh trong các phân đoạn LGO và HGO tăng cao hơn mức bình thường, trong khi cấu hình công nghệ nhà máy không có phân xưởng hydrotreating dành cho các cấu tử gasoil. Vì vậy, có thể dẫn đến nguy cơ sản phẩm dầu DO 0,05S không đạt chất lượng để xuất bán.

3.3. Tính chất của các sản phẩm phân xưởng RFCC

- Tính chất các sản phẩm chính:

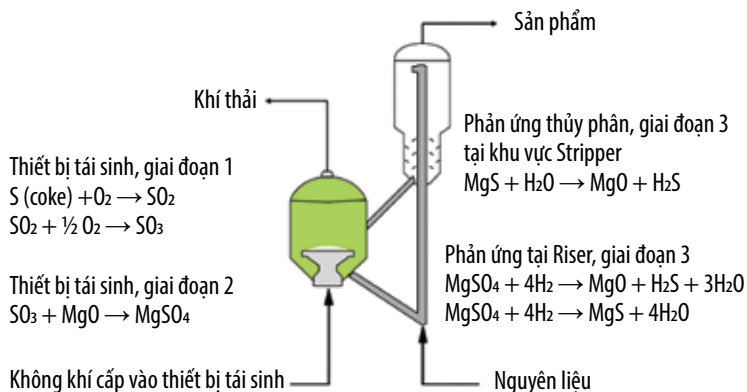
Phần cặn chưng cất từ phân xưởng CDU được chuyển về phân xưởng RFCC để tiếp tục chuyển hóa thành các sản phẩm nhẹ có giá trị kinh tế cao hơn. Tính chất hóa lý của các sản phẩm từ phân xưởng RFCC được trình bày trong Bảng 5. Hình 5 thể hiện sự thay đổi của hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm của phân xưởng RFCC, bao gồm LPG, naphtha, LCO và DCO. Đối với sản phẩm LPG, khi tỷ lệ dầu Murban vượt quá 7% thể tích, nồng độ H_2S trong LPG lớn hơn 24 ppm, vượt ngưỡng yêu cầu. Do đó, LPG tiếp tục được xử lý tại phân xưởng xử lý LPG (LTU - LPG treating unit) để điều chỉnh hàm lượng H_2S phù hợp với tiêu chuẩn của sản phẩm thương mại. Đối với các phân đoạn naphtha và LCO, khi tăng tỷ lệ chế biến của dầu Murban, hàm lượng lưu huỳnh trong các phân đoạn này cũng tăng theo, nhưng vẫn nằm ở mức thấp hơn so với quy định. Riêng đối với phân đoạn DCO thường được sử dụng làm nhiên liệu đốt lò, hàm lượng lưu huỳnh tăng cao nhất, gấp 2 - 3,5 lần so với chế biến 100% hỗn hợp dầu ngọt. Theo yêu cầu kỹ thuật, hàm lượng lưu huỳnh trong dầu đốt không lớn hơn 0,6% khối lượng. Như vậy, khi tỷ lệ dầu thô Murban chế biến từ 7% thể tích trở lên, chất lượng phân đoạn DCO sẽ không đạt yêu cầu để xuất bán. Nhà máy sử dụng DCO cho nhu cầu năng lượng nội bộ với khối lượng hạn chế trong khoảng 12 - 14 m³/giờ khi nồng



Hình 5. Sự thay đổi hàm lượng lưu huỳnh và H_2S trong các sản phẩm chính của phân xưởng RFCC.

Bảng 5. Tính chất các sản phẩm phân xưởng RFCC

TT	Tên sản phẩm	Chỉ tiêu chất lượng	Quy định kỹ thuật/Giá trị tiêu biểu [5]	Giá trị thực tế					
				Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6
1	LPG	Hàm lượng H ₂ S (ppm)	≤ 24	12,15	18,21	22,62	66,81	77,19	97,41
2	Naphtha	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m ³)	820 - 840	830,8	832,9	832,2	834,3	833,1	832,9
		Thành phần cất 5% thể tích (°C)	170 - 190	179,2	177,8	179,1	178,9	176,8	179,2
		Thành phần cất 95% thể tích (°C)	195 - 215	197,7	201	203	201,7	201,3	203,1
		Hàm lượng lưu huỳnh (ppm)	90 - 550	129	176	231	237	258	273
3	LCO	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m ³)	880 - 905	886	885,3	885,8	887,6	888,2	888,6
		Điểm chớp cháy (°C)	≥ 65	87	85	86	85	86	88
		Thành phần cất 95% thể tích (°C)	≤ 360	-	297,1	303,4	305	305,5	310,9
		Hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng)	≤ 0,619	0,107	0,163	0,197	0,201	0,24	0,272
4	DCO	Khối lượng riêng ở 15°C (kg/m ³)	≤ 1.050	989,7	995,2	1003,8	1.015	1014,3	1017,2
		Điểm chớp cháy (°C)	≥ 66	83	82	91	94	83	89
		Điểm đông đặc (°C)	15 - 42	33	33	33	30	24	27
		Hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng)	≤ 0,6	0,296	0,573	0,633	0,794	0,851	1,05
		Hàm lượng cặn carbon (% khối lượng)	≤ 5	3,65	3,3	3,59	3,61	3,92	4,04
		Độ nhớt động học ở 50°C (cSt)	≤ 45	22,51	22,2	23,4	22,32	24,33	28,57

Hình 6. Cơ chế hoạt động của phụ gia DeSO_x.

độ S trong DCO tăng lên khoảng 1% khối lượng để tránh trường hợp hàm lượng SO_x thải ra ống khói lò đốt không đạt tiêu chuẩn. Phần DCO còn lại được pha trộn với các cấu tử có hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn để đạt tiêu chuẩn xuất bán.

- Tính chất của khí thải tại thiết bị tái sinh:

Cốc là sản phẩm phụ của quá trình cracking, được hình thành trên bề mặt của xúc tác thông qua các phản ứng polymer hóa olefin hoặc sự tích tụ của các hợp chất cao phân tử có cấu trúc phức tạp, khó bị phân hủy dưới tác động của nhiệt độ cao. Sau một chu kỳ cracking, chất xúc tác sẽ được chuyển đến hệ thống tái sinh (regenerator), nơi cốc bị đốt cháy trong môi trường oxy để phục hồi khả năng hoạt động của xúc tác. Đồng thời, quá trình này sinh ra hỗn hợp khí CO, SO_x, NO_x. Nhằm tuân thủ tiêu chuẩn môi trường về phát thải, nồng độ các khí này được giới hạn tối đa 520, 800, 1.000 mg/Nm³ lần lượt đối với SO_x, CO và NO_x. Khi hướng tới chế biến các loại dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh cao, BSR đã nghiên cứu bổ sung phụ gia DeSO_x vào xúc tác RFCC nhằm giảm nồng độ SO_x

trong khí thải từ 10 - 60%. Giải pháp này không cần đầu tư thêm cụm xử lý khí thải tại phân xưởng RFCC và có chi phí vận hành thấp. Cơ chế hoạt động của phụ gia DeSO_x được mô tả như trong Hình 6.

- Oxy hóa lưu huỳnh: Lưu huỳnh trong cốc bị oxy hóa một phần thành SO₂ trong thiết bị tái sinh RFCC. Phụ gia DeSO_x chứa cerium giúp oxy hóa SO₂ thành SO₃.

- Chuyển đổi SO₃: Thành phần chính MgO trong phụ gia DeSO_x phản ứng với SO₃ tạo thành MgSO₄ tại thiết bị tái sinh.

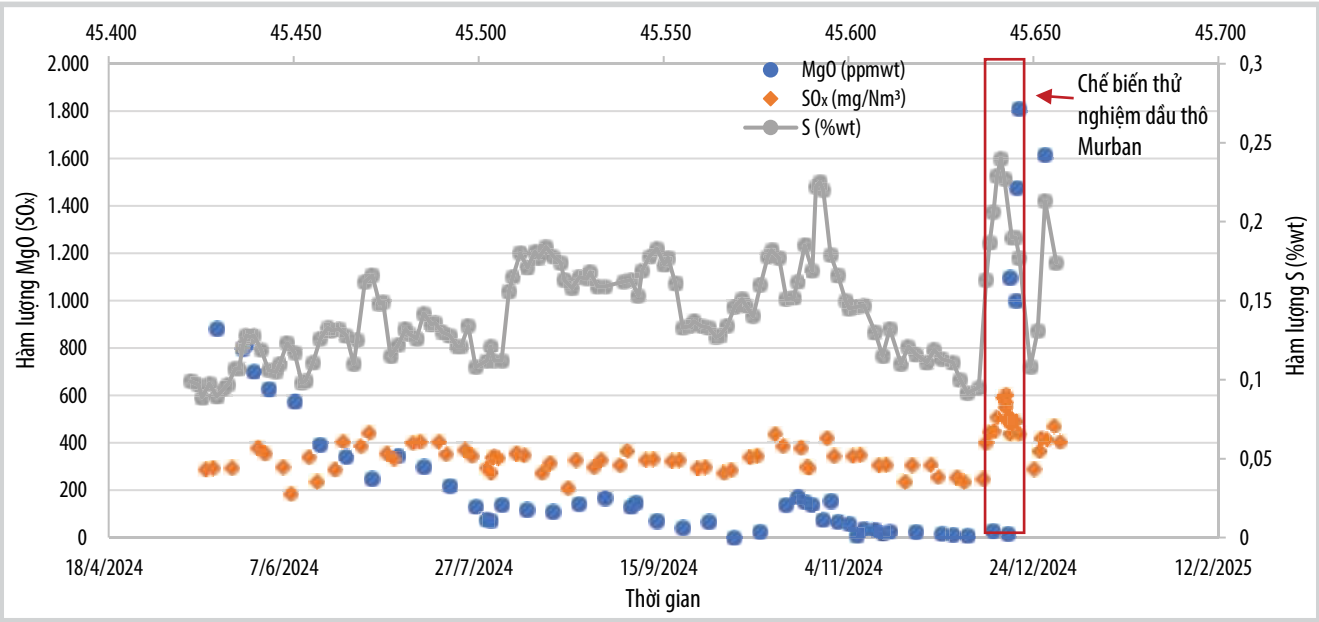
- Tái sinh DeSO_x: MgSO₄ dưới dạng rắn sẽ cùng với xúc tác được chuyển qua thiết bị phản ứng. Tại đây dưới tác dụng của hydrogen ở nhiệt độ cao, MgSO₄ sẽ bị hydrogen nhiệt hóa để phân hủy thành khí H₂S và oxide kim loại MgO để trả về với xúc tác.

Các phản ứng hóa học được mô tả như trong Hình 6.

Bảng 6 thể hiện các chỉ tiêu chất lượng của khí thải từ tháp tái sinh xúc tác, bao gồm khí SO_x, CO và NO_x. Khi tăng tỷ lệ dầu thô Murban, hàm lượng CO và NO_x không có sự thay đổi đáng kể, trong khi hàm lượng SO_x có xu hướng tăng và vượt ngưỡng cho phép khoảng 10% với tỷ lệ chế biến 12% thể tích dầu Murban.

Bảng 6. Chỉ tiêu chất lượng của khí thải tháp tái sinh xúc tác

TT	Chỉ tiêu chất lượng	Quy định kỹ thuật	Giá trị thực tế					
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6
1	Hàm lượng SO _x (mg/Nm ³)	≤ 520	249	400	439	492	509	571
2	Hàm lượng CO (mg/Nm ³)	≤ 800	279	262	218	247	252	278
3	Hàm lượng NO _x (mg/Nm ³)	≤ 1.000	265	241	245	290	228	235



Hình 7. Mối liên hệ giữa hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu đầu vào phân xưởng RFCC, nồng độ MgO trong phụ gia DeSO_x và hàm lượng SO_x trong khí thải.

Bảng 7. Hiệu quả vận hành của phân xưởng RFCC trong thời gian thử nghiệm chế biến dầu Murban

TT	Chỉ tiêu đánh giá	Quy định kỹ thuật/ Giá trị tiêu biểu	Kết quả	Đánh giá
1	Công suất (%)	75 - 105	84	Đạt
2	Chất lượng chất xúc tác:			
	- Tỷ lệ chất xúc tác có kích thước nhỏ hơn 40 micron (% khối lượng)	6 - 9	7 - 8	Đạt
	- Hàm lượng Fe + CaO (% khối lượng)	≤ 1,18	≤ 0,62	Đạt
	- Hàm lượng Ni + V/4 (ppmwt)	≤ 6.500	6.400 - 6.500	Đạt
	- Lượng xúc tác châm bổ sung (tấn/ngày)	≥ 9	10,2 - 10,8	Đạt
	- Tỷ lệ Sb/Ni trong nguyên liệu	< 0,3	0,16	Đạt
3	Các thông số vận hành chính:			
	- Nhiệt độ phản ứng (°C)	510 - 520	510	Đạt
	- Nhiệt độ gia nhiệt trước khi vào tháp phản ứng (°C)	220 - 290	230 - 240	Đạt
	- Nhiệt độ tái sinh lần 2 (°C)	680 - 755	730 - 745	Đạt
	- Lưu lượng xúc tác tuần hoàn (tấn/ngày)	36 - 40	36 - 36,7	Đạt
	- Lưu lượng không khí đến thiết bị tái sinh thứ 1 (kNm ³ /giờ)	147,2 - 205	159 - 175	Đạt
	- Lưu lượng không khí đến thiết bị tái sinh thứ 2 (kNm ³ /giờ)	47,15 - 63,5	52	Đạt

Theo dữ liệu phân tích trong giai đoạn tháng 5 - 11/2024 (Hình 7) cho thấy, khi hàm lượng lưu huỳnh trong nguồn nguyên liệu đầu vào phân xưởng RFCC tăng cao hơn 0,2% khối lượng, nồng độ MgO trong xúc tác cần được duy trì ở mức 140 - 150 ppm nhằm bảo đảm kiểm soát nồng độ SO_x trong khí thải từ thiết bị tái sinh. Tuy nhiên, khi chế biến thử nghiệm dầu Murban trong tháng 12/2024, nồng độ MgO trong xúc tác nằm ở mức khá thấp,

chỉ khoảng 15 ppm, trong khi hàm lượng S trong nguyên liệu cho phân xưởng RFCC tăng đến 0,24% khối lượng (với tỷ lệ chế biến 12% thể tích dầu Murban). Lượng DeSO_x không đủ để chuyển hóa SO_x thành MgSO₄ tại thiết bị tái sinh, dẫn đến nồng độ SO_x trong khí thải tăng cao đến 571 mg/Nm³, vượt mức tiêu chuẩn hiện hành. Sau khi tiến hành bổ sung phụ gia DeSO_x, hàm lượng SO_x trong khí thải đã giảm xuống dưới mức 520 mg/Nm³. Kết quả thử

Bảng 8. Hiệu quả vận hành của phân xưởng ARU trong thời gian thử nghiệm chế biến dầu Murban

TT	Chỉ tiêu đánh giá	Quy định kỹ thuật	Kết quả	Đánh giá
1	Công suất (%)	47 - 100	51 - 52	Đạt
2	Thông số kỹ thuật của tháp tái sinh amine T-1901:			
	- Nhiệt độ đỉnh tháp (°C)	110 - 126	118	Đạt
	- Áp suất đỉnh tháp (kg/cm ² g)	0,7 - 1,7	1,15	Đạt
	- Nhiệt độ hơi thấp áp (°C)	145 - 151	< 149	Đạt
3	Tải lượng khí acid (mol khí acid/mol MDEA)	≤ 0,35	0,1 - 0,15	Đạt
4	Chất lượng amine tái sinh:			Đạt
	- Tổng chất rắn lơ lửng (mg/l)	≤ 10	1,0 - 4,9	Đạt
	- Hàm lượng chloride (ppm)	≤ 250	67 - 94,5	Đạt
	- Hàm lượng muối bền nhiệt (% khối lượng)	≤ 3	0,6 - 0,9	Đạt
	- Nồng độ amine MDEA (% khối lượng)	18 - 30	28 - 29	Đạt
	- Hàm lượng Fe (ppm)	≤ 1	< 1	Đạt
5	Lượng amine tiêu thụ (tấn/tháng)	≤ 7,5	< 7,5	Đạt

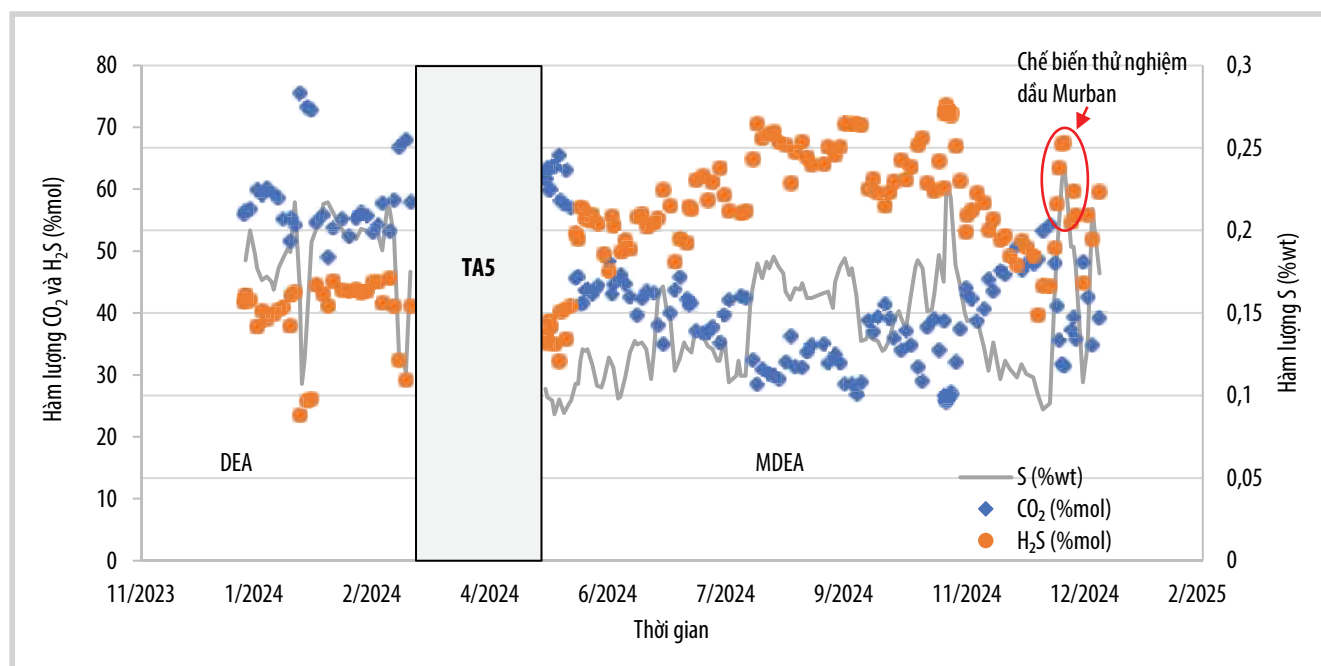
Bảng 9. Hiệu quả vận hành của phân xưởng SRU2 trong thời gian thử nghiệm chế biến dầu Murban

TT	Chỉ tiêu đánh giá	Quy định kỹ thuật	Kết quả	Đánh giá
1	Công suất (%)	30 - 100	58 - 113	Đạt
2	Hiệu suất thu hồi lưu huỳnh (%)	97 - 100	97,7 - 98,5	Đạt
3	Thông số kỹ thuật của các tháp phản ứng:			
3.1	Tháp phản ứng R-2501			
	- Nhiệt độ đầu vào (°C)	210 - 230	212	Đạt
	- Nhiệt độ đầu ra (°C)	≤ 330	263 - 275	Đạt
3.2	Tháp phản ứng R-2502			
	- Nhiệt độ đầu vào (°C)	200 - 220	215	Đạt
	- Nhiệt độ đầu ra (°C)	≤ 250	204 - 209	Đạt
3.3	Tháp phản ứng R-2503			
	- Nhiệt độ đầu vào (°C)	200 - 220	201,5	Đạt
	- Nhiệt độ đầu ra (°C)	≥ 240	260 - 265	Đạt
4	Chất lượng sản phẩm lưu huỳnh:			
	- Độ tinh khiết (% khối lượng)	≥ 99,9	99,9	Đạt
	- Độ ẩm (% khối lượng)	≤ 0,1	0,05	Đạt
	- Hàm lượng tro (% khối lượng)	≤ 0,03	0,01	Đạt
	- Hàm lượng carbon (% khối lượng)	≤ 0,02	0,02	Đạt
	- Màu	Vàng sáng	Vàng sáng	Đạt
5	Khí thải:			
	- SO _x (mg/Nm ³)	≤ 340	70 - 96	Đạt
	- NO _x (mg/Nm ³)	≤ 414	2,5 - 7,8	Đạt
	- H ₂ S (ppm wt)	≤ 2	0	Đạt

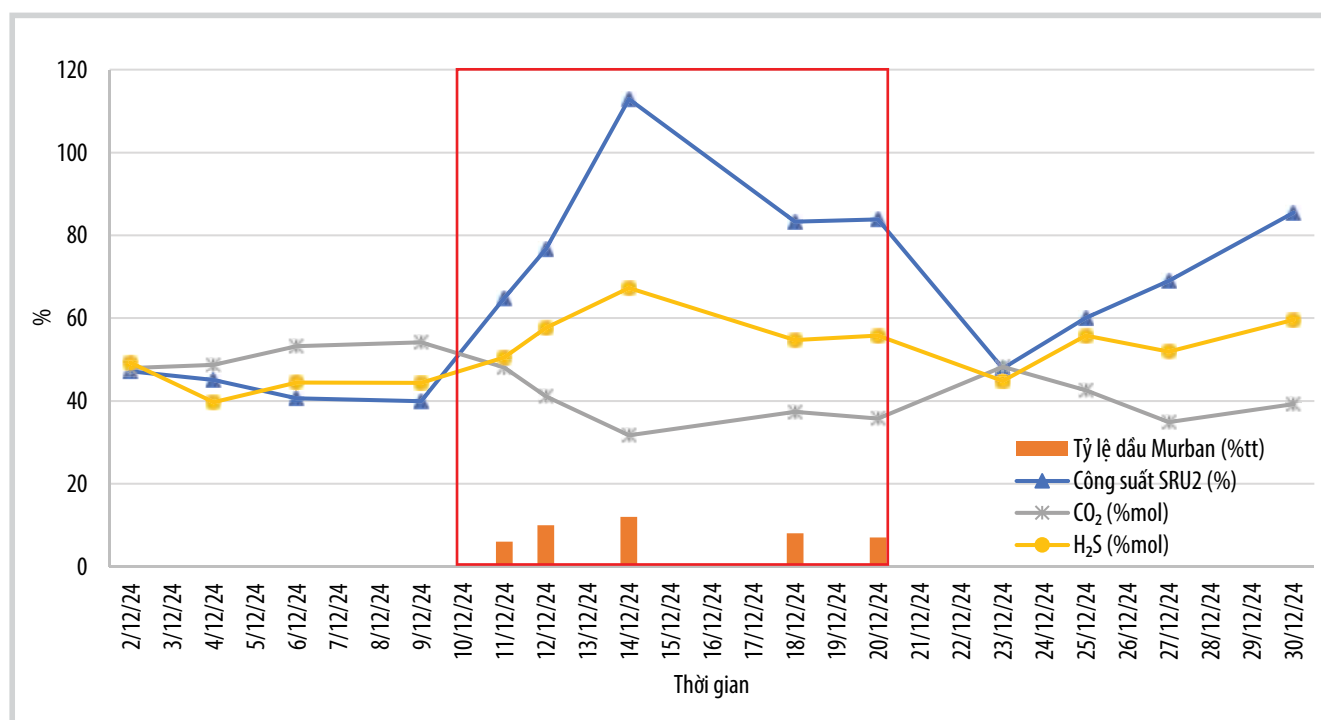
thử nghiệm cho thấy, cần tính toán tối ưu hóa lượng phụ gia DeSO_x bổ sung khi chế biến nguồn nguyên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao trên 0,2% khối lượng nhằm duy trì kiểm soát chất lượng khí thải theo quy định pháp luật, giảm thiểu các tác động tiêu cực đến môi trường.

So với dầu thô Bạch Hổ chủ yếu chứa các nhóm thiophene và benzothiophene, thành phần dầu thô Murban chứa các hợp chất lưu huỳnh cao phân tử, có cấu trúc phức tạp hơn thuộc nhóm dibenzothiophene với các nhóm thế alkyl ở vị trí 4 và 6 (ví dụ như 2,4,6-trimethyldibenzothiophene, 1,4,6-trimethyldibenzothiophene, 3,4,6-trimethyldibenzothiophene...) [6]. Các hợp chất lưu huỳnh này khó bị phân hủy trong quá trình cracking và phân bố chủ yếu tại phân đoạn đầu cặn DCO và cốc. Kết quả hàm lượng lưu huỳnh trong DCO tăng cao đáng kể so với khi chế biến các loại dầu thô truyền thống và nồng độ SO_x trong khí thải từ phân xưởng RFCC cũng tăng lên khi đốt cốc tại thiết bị tái sinh khi không châm bổ sung thêm phụ gia DeSO_x.

enzothiophene, 1,4,6-trimethyldibenzothiophene, 3,4,6-trimethyldibenzothiophene...) [6]. Các hợp chất lưu huỳnh này khó bị phân hủy trong quá trình cracking và phân bố chủ yếu tại phân đoạn đầu cặn DCO và cốc. Kết quả hàm lượng lưu huỳnh trong DCO tăng cao đáng kể so với khi chế biến các loại dầu thô truyền thống và nồng độ SO_x trong khí thải từ phân xưởng RFCC cũng tăng lên khi đốt cốc tại thiết bị tái sinh khi không châm bổ sung thêm phụ gia DeSO_x.



Hình 8. Sự thay đổi thành phần khí chua về phân xưởng SRU2 trước và sau khi thực hiện chuyển đổi amine.



Hình 9. Sự ảnh hưởng của tỷ lệ dầu Murban trong hỗn hợp chế biến đối với thành phần khí chua và công suất phân xưởng SRU2.

4. Nghiên cứu ảnh hưởng của việc chế biến dầu Murban đến hiệu quả vận hành các phân xưởng sau cải tiến

Nhằm nâng cao hiệu quả xử lý khí chua sinh ra trong quá trình chế biến dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh cao, BSR đã thực hiện một số cải tiến công nghệ như: bổ sung phụ gia DeSO_x vào xúc tác tại phân xưởng RFCC nhằm kiểm soát nồng độ SO_x trong khí thải; chuyển đổi amine

từ DEA thành MDEA tại phân xưởng tái sinh amine ARU (trong thời gian bảo dưỡng tổng thể nhà máy - TA5) để tăng khả năng hấp thụ chọn lọc đối với khí H_2S trong các dòng khí chua đi ra từ phân xưởng RFCC và LCO-HDT, giúp giảm lượng khí CO_2 về phân xưởng thu hồi lưu huỳnh SRU2, góp phần giảm tải và nâng công suất chế biến phân xưởng này [7]. Việc chế biến thử nghiệm dầu Murban giúp kiểm nghiệm khả năng vận hành của các phân xưởng sau

cải tiến. Các thông số đánh giá hiệu quả vận hành của các phân xưởng RFCC, ARU và SRU2 được thể hiện trong Bảng 7 - 9.

Đối với phân xưởng RFCC, chất lượng chất xúc tác khi bổ sung thêm phụ gia DeSO_x hầu như không thay đổi, đồng thời các thông số vận hành chính của phân xưởng duy trì ở mức ổn định.

Đối với phân xưởng ARU, các thông số vận hành của tháp tái sinh amine T-1901 nằm trong phạm vi quy định và chất lượng amine tái sinh đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật. Amine được sử dụng tại phân xưởng ARU để hấp thụ khí chua có trong các dòng khí từ phân xưởng RFCC và phân xưởng xử lý dầu tuần hoàn nhẹ bằng hydrogen LCO HDT. Hình 8 cho thấy, trước khi thực hiện chuyển đổi amine, hàm lượng CO_2 trong hỗn hợp khí chua đến phân xưởng SRU2 luôn nằm ở mức cao hơn so với H_2S do amine DEA hấp thụ tốt đồng thời H_2S và CO_2 . Sau khi thay thế amine DEA bằng MDEA trong kỳ bảo dưỡng tổng thể lần 5, mặc dù hàm lượng lưu huỳnh trong nguồn nguyên liệu đầu vào phân xưởng RFCC có xu hướng giảm thấp hơn 0,17% khối lượng nhưng tỷ lệ khí H_2S trong khí chua vẫn cao hơn CO_2 (theo kết quả so sánh các số liệu trong giai đoạn tháng 1 - 7/2024). Hàm lượng H_2S trong khí chua về phân xưởng SRU2 sau khi chuyển đổi amine có xu hướng tăng theo hàm lượng lưu huỳnh có trong nguồn nguyên liệu đầu vào phân xưởng RFCC. Như vậy, amine MDEA có hiệu quả hấp thụ chọn lọc H_2S tốt hơn DEA, dẫn đến tăng tỷ lệ khí H_2S trong dòng khí chua từ phân xưởng ARU về phân xưởng SRU2, góp phần quan trọng trong việc nâng công suất thu hồi lưu huỳnh.

Đối với phân xưởng SRU2, thông số kỹ thuật các tháp phản ứng nằm trong giới hạn quy định, hiệu suất thu hồi lưu huỳnh cao hơn 97%, chất lượng sản phẩm lưu huỳnh và khí thải đáp ứng yêu cầu theo quy định kỹ thuật. Theo Hình 9, tỷ lệ khí H_2S trong hỗn hợp khí chua nạp liệu phân xưởng SRU2 tương quan tỷ lệ thuận với tỷ lệ dầu Murban trong hỗn hợp dầu thô chế biến, dẫn đến tăng công suất của phân xưởng thu hồi lưu huỳnh. Đặc biệt, công suất của phân xưởng SRU2 tăng lên đến 113% khi tỷ lệ dầu Murban trong hỗn hợp nguyên liệu đầu vào đạt 12% thể tích.

Nhìn chung, các thông số vận hành của phân xưởng RFCC, ARU và SRU2 nằm ở mức ổn định khi chế biến thử nghiệm dầu Murban.

5. Kết luận

Nghiên cứu này cho thấy việc gia tăng tỷ lệ chế biến

dầu Murban có ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng sản phẩm lọc dầu tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất, đặc biệt đối với dầu DO 0,05S và dầu đốt FO. Nguyên nhân do các hợp chất lưu huỳnh trong dầu Murban chủ yếu phân bố tại các cấu tử nặng như LGO, HGO (dùng để phối trộn DO 0,05S) và DCO (dùng để phối trộn FO), dẫn đến hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm cao hơn mức tiêu chuẩn cho phép. Do cấu hình thiết kế của nhà máy không có phân xưởng hydrotreating để xử lý lưu huỳnh trong các phân đoạn này, nên trong giai đoạn chế biến thử nghiệm dầu Murban cần bổ sung thêm các cấu tử có hàm lượng lưu huỳnh thấp trong quá trình phối trộn nhằm đảm bảo sản phẩm đáp ứng tiêu chuẩn xuất bán thương mại.

Ngoài ra, các giải pháp cải tiến công nghệ như bổ sung phụ gia DeSO_x vào xúc tác của phân xưởng RFCC và chuyển đổi amine từ DEA thành MDEA tại phân xưởng ARU, đã giúp cải thiện hiệu quả xử lý lưu huỳnh trong các dòng khí công nghệ, duy trì vận hành ổn định và tăng công suất phân xưởng SRU2 lên 113%.

Kết quả chế biến thử nghiệm dầu Murban đã cung cấp các số liệu thực nghiệm quan trọng để BSR tiếp tục nghiên cứu lựa chọn và điều chỉnh tỷ lệ chế biến các loại dầu có hàm lượng lưu huỳnh cao nhập khẩu nhằm đảm bảo hiệu quả kinh tế - kỹ thuật của quá trình sản xuất, đồng thời tuân thủ quy định bảo vệ môi trường tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

Tài liệu tham khảo

- [1] Jianxun Wu, Chao Ma, Weilai Zhang, Weifeng Chang, Yahe Zhang, and Quan Shi, "Molecular characterization of non-polar sulfur compounds in the full boiling range crude oil fractions", *Fuel*, Volume 338, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.127323.
- [2] Hassan Al-Rabiah, Latifa Al-Ostad, Tahani Al-Shamary, Abdullwahab Al-Hendi, Hisham Al-Henayyan, and Roaya Khazemi, "Sulfur speciation of Kuwaiti crude oils fractions using two-dimensional gas chromatography", *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 13, Issue 2, pp. 3615 - 3623, 2020. DOI: 10.1016/j.arabj.2019.11.007.
- [3] Rashad Javadli and Arno de Klerk, "Desulfurization of heavy oil", *Applied Petrochemical Research*, Volume 1, pp. 3 - 19, 2012. DOI: 10.1007/s13203-012-0006-6.
- [4] BSR, "Quy định kỹ thuật các dòng công nghệ cụm Phân xưởng CDU-KTU", 2024.
- [5] BSR, "Quy định kỹ thuật các dòng công nghệ cụm Phân xưởng RFCC-LTU-NTU-PRU", 2024.

[6] T. Prasantongkolmol, H. Thongkorn, A. Sunipasa, H.A. Do, C. Saeung, and S. Jongpatiwut, "Analysis of sulfur compounds for crude oil fingerprinting using gas chromatography with sulfur chemiluminescence

detector", *Marine Pollution Bulletin*, Volume 186, 2022. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.114344.

[7] BSR, "Quy định kỹ thuật các dòng công nghệ cụm Phân xưởng SWS-ARU-CNU-SRU-SRU2-LCO.HDT", 2024.

EXPERIMENTAL STUDY ON PROCESSING HIGH SULFUR CRUDE OIL AT DUNG QUAT REFINERY

Bui Ngoc Duong, Mai Tuan Dat, Tran Hai Ninh, Le Quoc Viet, Mai Viet Thang, Truong Van Tuyen, Nguyen Thi Thanh Yen

Binh Son Refining and Petrochemical JSC (BSR)

Email: yenntt@bsr.com.vn

Summary

This paper presents the results of an experimental study on processing Murban crude oil at Dung Quat Refinery. The study aims to evaluate the influence of sulfur content in input crude oil on the quality of refined products, the effectiveness of using DeSO_x additives at the RFCC (residue fluids catalyst cracking) unit and the operational efficiency of upgraded sulfur treatment units such as ARU (amine regeneration unit) and SRU2 (sulfur recovery unit). The experimental data obtained are the basis for the Refinery to further optimize the blending of raw materials, control product quality, and manage emissions, thereby ensuring economic and technical efficiency while minimizing environmental impacts when aiming to process high-sulfur crude oils.

Key words: High sulfur crude oil, Murban crude oil, optimization, Dung Quat Refinery.