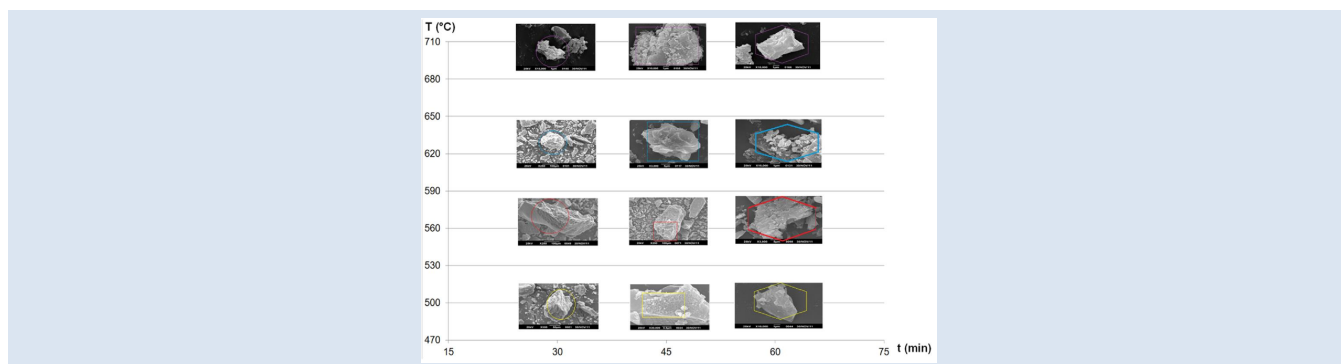


EVALUACIÓN DE POSIBLES MEJORAS EN LA CALIDAD DEL COQUE RETARDADO VENEZOLANO POR MEDIO DEL MANEJO DE LAS CONDICIONES DE DISEÑO Y OPERACIÓN DEL TAMBOR DE COQUIZACIÓN

Sergio Salazar¹, Narciso Pérez^{2*}, Rafael Urbina², Alejandra Meza³

1: Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo, Universidad Simón Bolívar. 2: Departamento de Procesos y Sistemas, Ofic. 318, Universidad Simón Bolívar. 3: Escuela de Ingeniería Química, Ofic. 125A. Universidad Central de Venezuela.

*e-mail: naperez@usb.ve



RESUMEN

Se elaboró un montaje experimental a escala de laboratorio para reproducir el rendimiento y la calidad de productos del proceso de Coquización Retardada utilizando cortes de refinería de origen venezolano. El montaje desarrollado permitió recolectar la totalidad de los productos líquidos y sólidos generados. El diseño experimental utilizado, permitió evaluar el efecto de las condiciones de diseño y de operación utilizadas, tales como: temperatura del tambor, tiempo de reacción, rampas de calentamiento dentro del horno y orientación del reactor. Los resultados de caracterización de coque (estudio de textura óptica, MEB (sólidos) y evaluación cinética de los cambios morfológicos del coque), indican que todas las condiciones de operación y diseño estudiadas impactan en las características y composición final de los productos y que un estudio detallado de las relaciones entre las condiciones y las propiedades de los productos permitirían proponer mecanismos de reacción y mejores condiciones de operación para obtener productos líquidos de calidad comercial y coque con propiedades morfológicas adecuadas para un uso futuro alternativo al de combustible o por lo menos para favorecer la eficiencia del proceso de coquización. En este trabajo se recomienda continuar los estudios con otros cortes de refinería con propiedades SARA diferentes al empleado, realizar un estudio equivalente para evaluar los cambios en la calidad de los líquidos condensados obtenidos con el fin de encontrar correlaciones entre cada uno de esos grupos con la calidad de los productos a condiciones experimentales específicas y ejecutar el estudio en la planta a escala piloto diseñada para evaluar su efecto sobre las condiciones estudiadas durante el escalamiento.

Palabras Claves: Coquización Retardada, Condiciones Operacionales, Coque, Mesofase, Escala de Laboratorio

EVALUATION OF POTENTIAL IMPROVEMENTS IN THE QUALITY OF THE VENEZUELAN DELAYED COKE THROUGH MANAGEMENT OF THE CONDITIONS OF DESIGN AND OPERATION OF THE DRUM OF COKING

ABSTRACT

An experimental setup was developed at laboratory scale to reproduce the performance and quality of products of the Delayed Coking process, using intermediates products from Venezuelan refineries. The assembly developed allowed to collect all the liquid and solid products generated. The experimental design allowed us to evaluate the effect of the conditions of design and operation involved, such as drum temperature, reaction time, ramps of heating inside the furnace and orientation of the reactor. The results of characterization of the products composition of metals, optical texture, MBE (solid), indicate that all design and operating conditions studied have an impact on the characteristics and composition of the final product and that a detailed study of the relations between the conditions and the properties of the products would propose reaction mechanisms and better conditions of operation to get liquid products of commercial quality and coke with morphological properties appropriate for a future use alternate to the fuel. This work recommends continuing the studies with other cuts of refinery with SARA properties different to the employee, in order to find correlations between each of these groups with the quality of the coke and specific experimental conditions and run the study in the plant designed at scale pilot to evaluate their effects over studied conditions during the scaling.

Keywords: Delayed coking, coke, operational conditions, coke, mesophase, laboratory scale

1. INTRODUCCIÓN

Según cifras oficiales publicadas por la OPEP en el Annual Statistical Bulletin 2010/2011 [1], las reservas totales del planeta se calculan en 1,46 billones de barriles, de los cuales, más de las tres cuartas partes están concentradas en sus 12 países miembros. Luego de la incorporación de nuevas reservas probadas a inicios del 2011, Venezuela paso a ser el país que ocupa el primer lugar en reservas certificadas, alcanzando un total de 296 mil 501 millones barriles de petróleo [2]. A diferencia de Arabia Saudita y los demás países miembros de la OPEP, la mayor parte de las reservas de Venezuela son del tipo pesado y extrapesado. Este tipo de crudos presentan una serie de dificultades de explotación, transporte y procesamiento además de presentar alto contenido de heteroátomos y metales como azufre, vanadio, y níquel.

La Coquización Retardada (CR) es uno de los procesos más utilizados para el procesamiento y refinación de crudos pesados y residuales de petróleo. Consiste en una tecnología de craqueo térmico que permite aumentar los rendimientos en productos más ligeros de mayor valor comercial, aumentando así el margen de refinación. La principal desventaja de este proceso es que se generan grandes cantidades de coque (sub-producto), que para el caso de Venezuela posee características y propiedades estructurales que no le proporcionan propiedades mecánicas adecuadas para usos comerciales, además de poseer alto contenido de metales y azufre lo que imposibilita su uso como combustible, dificultando su comercialización y convirtiéndolo en un pasivo ambiental que se acumula a cielo abierto que puede ser arrastrado por la lluvia y el viento afectando poblaciones aledañas y al medio ambiente.

Con este trabajo se estudia la posibilidad de mejorar la eficiencia del proceso de coquización retardada, por medio de la búsqueda de las mejores condiciones para obtener un coque con una dureza que permita la mayor extracción posible de los hidrocarburos volátiles, sin que eso represente un aumento insostenible de los tiempos de decoquización.

La dureza del coque está relacionada con el tipo de microestructura que se forma en su superficie: estructuras más ordenadas y conformadas por grupos microcondensados tienen tendencia a generar

coques menos duros, por el contrario coques con estructuras más desordenadas y fluidas generan coques de alta dureza. Dos coques con la misma composición química pueden tener diferente dureza, por lo que se puede considerar que la dureza no depende solamente de la composición sino de las condiciones con que se forma la mesofase durante el proceso de coquización retardada.

1.1 El proceso de Coquización Retardada

Consiste en el craqueo térmico por cargas en un reactor denominado tambor de coquización. Con este proceso se obtienen productos livianos a partir de residuos pesados, retardando las reacciones de polimerización y condensación que conducen a la formación de coque [3-6].

El principal producto del proceso, y que por tanto justifica su operación son los cortes de líquidos obtenidos con °API, viscosidad y contenido de metales y azufre, que hacen posible su tratamiento por vía de procesos convencionales. El producto residual obtenido, el coque, puede tener una dureza tan elevada que dificulta su extracción del tambor durante el proceso de decoquización, aumentando los ciclos de operación del tambor y afectando la rentabilidad del proceso. Basado en lo anterior, el control de la calidad del coque es fundamental, ya que coques muy duros disminuyen la eficiencia del proceso, mientras que coques muy blandos representan una disminución de la eficiencia por poseer exceso de material volátil disminuyendo así los líquidos condensables obtenidos.

Existen diferentes tecnologías en el diseño de las plantas a escala industrial, la alimentación fresca es calentada antes de ingresar a la torre fraccionadora, donde cualquier producto volátil o ligero producido es separado por el tope de la torre, y el residuo sale por el fondo para ser precalentado e introducido al tambor de coquización. Los tambores tienen una estructura vertical y vienen por pares, la alimentación precalentada se realiza por el fondo para favorecer la salida de los livianos y gases a condensar por el tope hasta la torre fraccionadora, a partir de aquí pueden haber variaciones del proceso, pero en general todos separan los gases livianos, naftas y gasóleos. La figura 1 presenta un diagrama de flujo de una planta de coquización retardada que emplea esta descripción, donde 1 representa el tambor de coquización, 2 el horno, 3 intercambiador de calor, 4 fraccionador, 5 bomba y 6 unidad de

recuperación de gases.

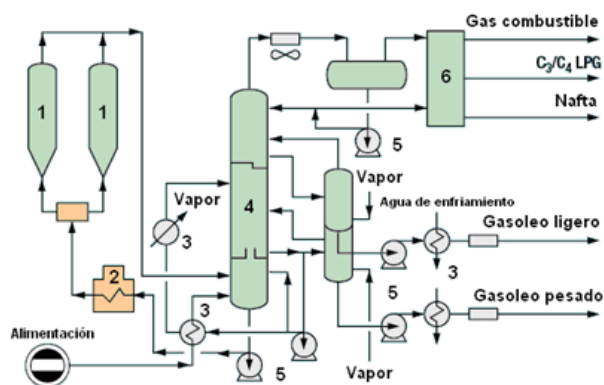


Figura 1. Diagrama de flujo de una planta de coquización retardada [6].

El proceso de coquización retardada involucra una reacción química en dos etapas, que consiste en una etapa de craqueo térmico y una etapa de polimerización.

La reacción de craqueo térmico es la responsable de la conversión hacia los productos livianos. Requiere temperaturas superiores a 350 °C, temperatura a la cual comienza el declive o ruptura de los enlaces carbono-carbono.

La polimerización es una reacción endotérmica y es la responsable del incremento del peso molecular del residuo hasta la generación del coque. La polimerización es iniciada con el aumento de la temperatura cuando los distintos sitios reactivos presentes en las moléculas como dobles enlaces reaccionan, o a partir de radicales libres generados durante la pirolisis, los cuales se pueden combinar generando rearrreglos y condensaciones de mayor peso molecular. La reacción de polimerización requiere de un tiempo mayor que la de craqueo, el tiempo de residencia necesario para que se puedan llevar a cabo estas reacciones es provisto por la duración del llenado del tambor, y es entonces cuando en el diseño de este equipo se debe establecer un tiempo de residencia que permita mantener una selectividad elevada hacia las reacciones de craqueo térmico [7].

La formación de coque pasa por el desarrollo de una etapa previa denominada mesofase donde los hidrocarburos pesados dejan de fluir y se rearrreglan espacialmente por medio de la formación de núcleos denominado mesógenos, para posteriormente con el enfriamiento convertirse en coque de petróleo.

Los rendimientos de los procesos varían dependiendo de las condiciones de operación, la tecnología empleada y las características de la alimentación. Generalmente se obtienen rendimientos en los siguientes rangos:

Gas y LPG: 6 – 15 % p/p.

Destilados (nafta y gasóleos): 40 – 60 % p/p.

Coque: 25 – 40 % p/p.

1.2 Caracterización de los productos

1.2.1 Análisis SARA

Consiste en separar los diferentes componentes de la muestra en 4 fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA), basándose en la diferencia de solubilidad de cada una de estas fracciones en diversos solventes.

Este proceso de separación es comúnmente realizado por cromatografía de columna y está precedida por la separación de las distintas fracciones de maltenos (saturados, aromáticos, resinas; fracción soluble en n-hexano) y asfaltenos. También la separación SARA se hace a través de cromatografía de capa fina.

Una vez separados los asfaltenos (precipitados) de los maltenos ya sea por cromatografía de capa fina o de columna, se emplea n-hexano como eluyente adicionándolo continuamente hasta separar la fracción de saturados. Posteriormente, se puede ir incrementando la polaridad del eluyente para extraer las demás fracciones, se suele emplear tolueno para separar los aromáticos y por último metanol para arrastrar las resinas. La columna emplea sílica como relleno.

1.2.2 Análisis de superficie del Coque

La calidad del coque está directamente relacionada con la textura óptica, la cual es definida por el tamaño, forma y orientación de las diferentes estructuras cristalinas presentes en el material [8]. La textura óptica se ve impactada por el desarrollo de la mesofase durante el proceso de carbonización que es determinada por la reactividad de los componentes de la alimentación, tiempo de residencia en el tambor, temperatura y presión.

El análisis de superficie del coque consiste en un examen microscópico con luz polarizada sobre las superficies pulidas del coque, y se fundamenta en el cambio de polarización de la luz reflejada en estas

superficies, de acuerdo con el ángulo de las capas graníticas presentes del coque. Estas capas pueden presentarse alineadas entre sí, o bien de manera desordenada, presentando anisotropía y una diversidad de texturas observables en el microscopio óptico, mostrando zonas de diferente intensidad en coloración, las cuales varían en forma, orientación y tamaño; pudiendo tener extensión desde varios micrones hasta cientos de micrones [9].

Sistemas altamente reactivos forman coques de pequeños tamaños (isotrópicos o mosaicos). Alimentaciones con alto contenido de compuestos de alto peso molecular producen coque con texturas de gran tamaño tipo dominio, correspondientes a sistemas de baja viscosidad que favorece al desarrollo y formación de la mesofase. Grupos funcionales como hidroxilos y carbonilos aceleran el proceso de polimerización, ocasionando rearrreglo molecular y coalescencia de la mesofase produciendo coques de pequeño tamaño tipo mosaico. Altos pesos moleculares generan hidrógeno y metano que al liberarse reorientan la mesofase y producen estructuras alargadas tipo fluidas [8].

El índice de textura óptica (OTI) proporciona un valor aproximado del número de texturas predominantes en la muestra con las dimensiones correspondientes a un tipo particular de textura. Para el cálculo, luego de realizar el conteo de estructuras presentes en cada muestra en su correspondiente pastilla, se emplea la siguiente fórmula.

$$OTI = \left(\sum f_i \times n_i \right) / N \quad (1)$$

f_i : índice de textura óptica.

n_i : número de gránulos o puntos presentes con el mismo f_i para cada campo.

N : número total de gránulos o puntos del conteo.

La tabla 1 presenta los tipos de texturas con sus respectivos tamaños, abreviaciones y factor OTI (f_i).

2. PARTE EXPERIMENTAL

El montaje experimental consistió en:

Un horno.

Un reactor.

Un condensador de doble tubo.

Una bomba de agua.

Trampa para gases: gases ácidos de azufre (burbujeo en solución de acetato de cadmio, gases livianos no condensables (burbujeo en acetona).

Un termorregulador.

Un termopar.

A continuación en la figura 2 se representa gráficamente el montaje para la configuración horizontal. Para la configuración vertical, el reactor es rotado 90°.

Tabla 1. Nomenclatura OTI [9].

Componente de textura observada en el microscopio	Abreviación	Tamaño	Índice de textura (OTI)
Isotropía	I	Sin actividad óptica	0
Mosaico de grano fino	Mf	<1,5µm	1
Mosaico de grano medio	Mm	1,5-5,0µm	3
Mosaico de grano grueso	Mc	5,0-10,0µm	7
Anisotropía de flujo mediano	MFA	< 30µm largo < 5 V ancho	7
Supra mosaicos	Ms	Mosaicos alineados	10
Dominios pequeños	SD	10,0- 60,0µm	20
Anisotropía de flujo amplio	CFA	30- 60µm 5-10µm ancho	20
Dominios	D	> 60µm	30
Anisotropía de dominio de flujo	FD	> 60µm largo > 10µm ancho	30

El reactor fue fabricado de acero inoxidable con una longitud y diámetro interno de 9,355 +/- 0,005cm y 2,440 +/-0,005cm respectivamente, este fue colocado dentro del horno; el condensador fue hecho de cobre y emplea 5 L de agua de enfriamiento impulsado por una bomba a un flujo controlado de 1 L/min. El calentamiento y la temperatura del horno fueron controladas por un termorregulador Arthur Thomas. Phila, PA. USA.

Se empleó residual de vacío proveniente de la Refinería de Amuay (Venezuela) como alimentación, las cargas introducidas al reactor fueron de aproximadamente 7 g. Una vez sellado en el reactor este fue sometido a prueba de fuga a una presión de 120 psi, la temperatura del refrigerante se registró cada 5 min.

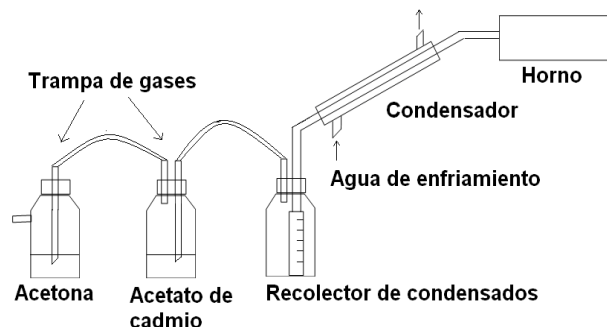


Figura 2. Montaje experimental, configuración horizontal en el reactor de coquización.

El reactor fue colocado espacialmente de dos formas, cuyas experiencias fueron identificadas como configuraciones vertical y horizontal del reactor respectivamente; para cada una de estas configuraciones se evaluó el OTI en función de las rampas de calentamiento y tiempo de reacción. La evaluación de éstos dos tipos de arreglos permite observar el efecto de la disponibilidad de área para el escape de gas (mayor en los reactores horizontales que en los verticales) sobre la calidad de los productos. Con el fin de realizar un análisis comparativo, cualitativo de la evolución de la superficie por efecto del tiempo de reacción y la temperatura dentro del tambor, estos parámetros fueron estudiados para tiempos de 30, 45 y 60 min, con temperaturas entre 500 y 710 °C, respectivamente. La selección de los rangos de tiempos y temperaturas se basó en pruebas preliminares que indicaron que esos rangos eran útiles para detectar una diferenciación de las calidades y rendimientos de los productos del proceso de CR a escala de laboratorio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de rampas de calentamiento sobre valores OTI de los coques obtenidos. Temperatura final 700 °C

3.1.1 Configuración Vertical

En la figura 3 se muestra la variación de la textura

óptica para dos rampas de calentamiento. Se puede observar que con la rampa de calentamiento mayor se generan coques cuyas estructuras son de menor tamaño, con menor grado de orden (menor factor OTI). Esto puede ser atribuido a que los gases tienen una menor área de salida de la mesofase, lo que generaría una retención de los mismos en el tope del tambor, acumulando calor y originando burbujes repentinos y oclusiones en la mesofase en formación, originando poros y macroporos que alteran el orden.

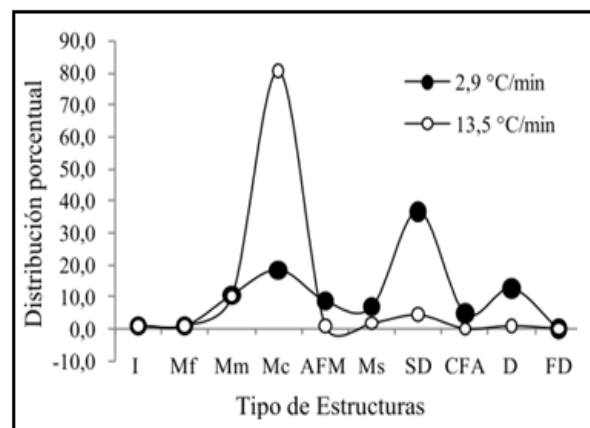


Figura 3. OTI en función de las rampas de calentamiento. Configuración Vertical.

3.1.2 Configuración Horizontal

En la figura 4 se muestra la variación del OTI en función de las rampas de calentamiento en el caso de la configuración horizontal, se puede observar como el efecto del aumento de las rampas de calentamiento es inverso al obtenido en la configuración vertical, al incrementarse los valores OTI con el aumento de la rampa de calentamiento. Esto puede ser atribuido a que al existir una mayor área de salida de los gases, estos no se retienen en la mesofase, no se generan oclusiones y/o sobrecalentamiento que conlleva a poros y macroporos. En este caso a medida que la temperatura aumenta, la expulsión de los gases se ve favorecida por una mayor área de salida y una menor viscosidad, lo que permite la orientación de la mesofase al ocurrir la solidificación de la misma. Con el aumento rápido de la temperatura la tendencia se mantiene, aunque se observa a la máxima velocidad de calentamiento que el coque generado presenta mayor cantidad de estructuras de tamaños más pequeños.

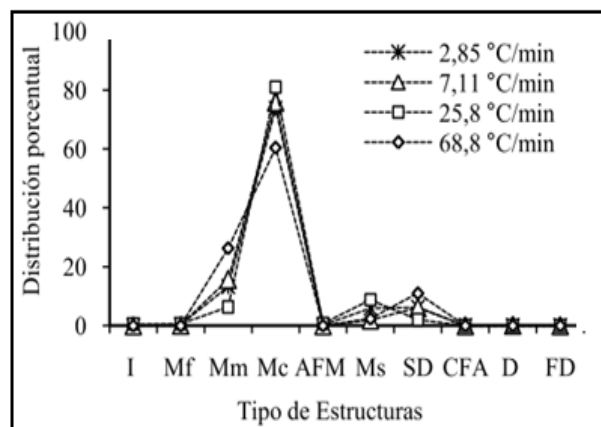


Figura 4. Efecto rampas sobre el OTI, conf. Horizontal.

3.2 Efecto del tiempo de reacción sobre el OTI de los coques obtenidos a una rampa de calentamiento fija. Temperatura final rampa 700 °C

3.2.1 Configuración Vertical

En la figura 5 se muestra el OTI para tiempos de reacción de 30 min y 60 min para la configuración vertical, puede observarse como el aumento del tiempo de reacción origina texturas con mayor grado de orden, (mayor OTI). Esto puede ser atribuido a que con el aumento del tiempo de reacción, la reacción de polimerización de las fracciones ligeras, al ser retenidas debido a una menor área de salida de los gases se hace presente, por lo que se ve favorecida una mayor formación de mesógenos en la mesofase, lo que origina mayor concentración y densidad de estos mesógenos por unidad de área, promoviendo el acercamiento y coalescencia de los mismos y creando un mayor grado de orden.

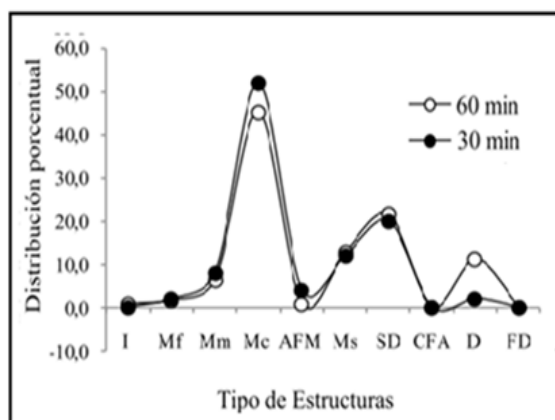


Figura 5. Efecto del tiempo de reacción sobre el OTI. Configuración vertical.

3.2.2 Configuración Horizontal

En la figura 6 se muestra el OTI para varios tiempos de reacción en la configuración horizontal del reactor, se puede observar como a mayores tiempos de reacción se obtienen menores valores OTI, a pesar de que a tiempos mayores se favorece la polimerización de las fracciones ligeras, éstas ya han abandonado la mesofase por efecto de una mayor área de salida de los gases, la coquización ya ha llegado a su fin, y sólo está presente la deshidrogenación térmica del coque. Comparando estos resultados con los descritos en la figura 5 se puede decir que el efecto de aumentar el tiempo de reacción sobre el OTI es inverso al obtenido bajo configuración vertical.

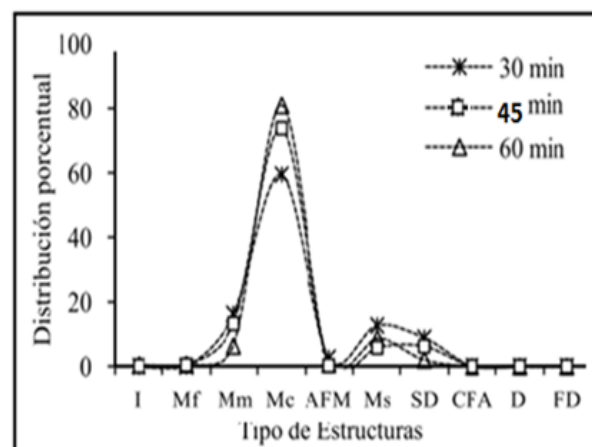


Figura 6. Efecto del tiempo de reacción sobre el OTI, Configuración horizontal.

3.3 Evolución morfológica del coque con la modificación de las condiciones operacionales

En la figura 7 se muestra un barrido bidimensional de temperatura del reactor versus tiempo de reacción. En la micrografía correspondiente al punto de 500 °C y 30 min, en el círculo, se observa ausencia de poros, con apariencia que sugiere canales orientados en dirección vertical, lo que parece indicar que para estas condiciones operacionales la viscosidad en la mesofase era lo suficientemente baja para que el acercamiento y coalescencia de los mesógenos tuviera lugar con solidificación oportuna para lograr retener una morfología parcialmente orientada. Para 500 °C y 45 min, en el rectángulo se observa una estructura bien definida, de mayor porosidad en el material lo que indica que a esta temperatura la viscosidad de la

mesofase permitió una buena expulsión de los compuestos volátiles, donde la solidificación de la mesofase permitió la retención de la estructura, por lo que a estas condiciones se logró una estructura porosa. Para 500 °C y 60 min, en el hexágono se observan sólidos completamente lisos y ausencia de poros. La ausencia de poros se atribuye al tiempo de reacción, donde mayores tiempos de reacción originan que la solidificación de la mesofase se prolongue, por lo que los compuestos volátiles a este tiempo ya han sido liberados, y la orientación que estos proporcionan al salir se pierde.

Para las condiciones 570 °C y 30 min se obtienen las mejores estructuras, en el círculo se observa la presencia de canales bien definidos orientados en una dirección, los cuales fueron obtenidos a tiempos más cortos y una mayor temperatura. Al aumentar la temperatura se modifican las constantes cinéticas de todas las reacciones, además de la viscosidad del medio, la cual disminuye ya que la alimentación no es lo suficientemente reactiva para que ocurra solidificación directa. Este descenso de la viscosidad favorece el crecimiento, acercamiento y coalescencia de los mesógenos que a su vez nuclean más fácilmente al aumentar la temperatura (promovidos por el aumento de la velocidad de la

reacción de policondensación) y dejan escapar gran parte de los productos de craqueo que orientan la mesofase, siendo esta orientación retenida con la solidificación.

Al aumentar el tiempo de reacción a 45 min y mantener 570 °C de temperatura, la textura del coque obtenido desmejora, no se observan poros y sólo en la parte inferior izquierda del sólido (rectángulo) se puede asemejar a una ligera orientación de gases de salida. Al mantenerse la temperatura se mantienen las condiciones favorables de viscosidad para el desarrollo de la mesofase y la cinética de formación de mesógenos, pero al aumentar el tiempo de reacción la solidificación de la mesofase ocurre tiempo después, por lo que los gases de craqueo son expulsados y la orientación que proporcionan estos no es retenida. Para 570 °C y 60 min se muestra en el hexágono un material cuya morfología es más lisa con ausencia total de poros y sin rastro de la orientación producida por el gas de salida. Este comportamiento es de esperarse ya que a mayores tiempos, la solidificación de la mesofase se ve retardada, por lo que cada vez es más difícil que exista retención de la orientación por la salida de los gases.

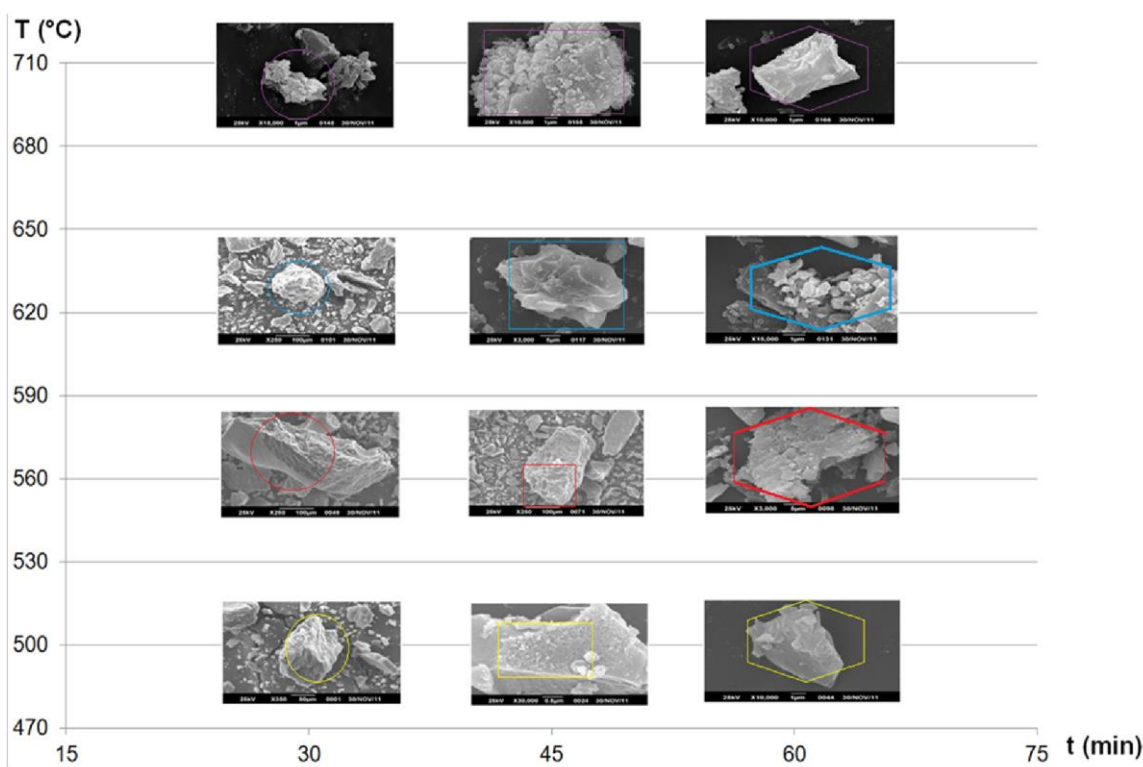


Figura 7. Evolución de la morfología de coques con la modificación de las condiciones operacionales.

Para el coque obtenido a 630 °C y 30 min (círculo), el aumento de la temperatura vuelve a modificar la cinética de las reacciones y la viscosidad de la mesofase. Para estas condiciones se puede observar que la morfología obtenida es similar a la obtenida a 570 °C y 45 min, es decir no se observan poros pero se aprecia cierta orientación producida por la salida de los gases, lo que sugiere que a estas condiciones, aunque son energéticamente distintas, se obtienen resultados morfológicos similares para este sistema. Si se mantiene la temperatura en 630 °C y se aumenta el tiempo de reacción a 45 y 60 min, se observa en el rectángulo azul y posteriormente hexágono azul como las morfologías se hacen cada vez mas lisas al aumentar el tiempo, debido a que la solidificación de la mesofase ocurre después de la salida de los gases de craqueo. Es de esperarse que para temperaturas mayores como 700 °C se requieran tiempos más cortos de solidificación para que puedan retener la orientación producto del craqueo, hipótesis que es sustentada en las imágenes correspondientes a 700 °C y 30 (círculo morado), 45 (rectángulo morado) y 60 min (hexágono morado), en donde se aprecia estructuras cada vez más lisas.

4. CONCLUSIONES

El análisis de las micrografías generadas por MEB, análisis OTI y SARA demuestra que es posible modificar y mejorar las características morfológicas y texturales del coque, a través de la modificación del arreglo del reactor (tambor a nivel industrial), así como de las condiciones de operación temperatura y tiempo de reacción, ya que las mismas afectan directamente el desarrollo de la mesofase, originando cambios en la físico-química del proceso a través de la afectación de su viscosidad, siendo esta propiedad responsable en conjunto con otros parámetros como la salida de los gases y la solidificación del sistema, de la estructura de la superficie.

5. REFERENCIAS

- [1]. OPEC. The OPEC Annual Statistical Bulletin, Edición 2010/2011. Editorial Team (Austria), 2011.
- [2]. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela número 39.615 de fecha 14 de febrero de 2011.
- [3]. Gary, J.; Handwerk, G. Petroleum Refining Technology and Economics, Cuarta Edición. Marcel Dekker, Inc. (New York • Basel), 2001.

Cap 5, p. 71-78.

- [4]. Meyers, R. Handbook of Petroleum Refining Processes, Tercera Edición. McGraw-Hill. Cap 12.
- [5]. Coking, Hydrocarbon Processing's Refining Processes 2006 Handbook. p 58-62.
- [6]. Mallik, R.; Hamilton, G. Delayed coker desing considerations and Project execution, NPRA 2002 Annual Meeting, (March 2002). p. 17-19.
- [7]. YUE, C. Fuel. 1998; 77 (7): 695-711.
- [8]. Marsh, H; Heintz, E Introduction to carbon technologies. University of Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997.
- [9]. Zepa, J. Estudio de texturas ópticas y superficiales de coque retardado, activado vía física y química. Trabajo especial de grado. Caracas, Venezuela. Universidad Simón Bolívar, 2003.