

Evaluation of optical texture in petroleum coke commercial units of delayed coking

Alejandro Requena, Luisa A. Delgado, Clara Guerrero, Mónica Kraüter

*Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar. Apartado Postal 89.000.
Caracas, Venezuela. arequena@usb.ve*

GRUPO TECALL, Lab. Carbón y Residuales de Petróleo, USB.

Abstract

Textural characterization was carried out on six beds of commercial delayed coker units, by capturing samples in the upper, middle and bottom of the coking drums. The evaluated beds differ in nature of handled load, in conditions of operation and size of the coke drums. The results indicate that there is not heterogeneity in terms of chemical composition on the coke produced in the same unit. However, for the same coker, it was observed that increasing the aromaticity of the load process results in a raise in the rate of optical texture of coke; nevertheless, for a given load, this increase varies with changing conditions of operation and size of the coke drums due to the effect of these parameters on the thermal and hydrodynamic profile developed in the coking drums.

Keywords: delayed coke, optical textural index.

Evaluación de textura óptica en coque de petróleo de unidades comerciales de coquización retardada

Resumen

Se efectuó la evaluación de textura óptica a seis lechos de coque retardado de unidades comerciales, mediante la captación de muestras en la parte superior, media e inferior de los tambores de coquización. Los lechos evaluados difieren tanto en naturaleza de la carga procesada como en condiciones de operación y dimensiones de los tambores de coquización. Los resultados obtenidos indican que no existe heterogeneidad en cuanto a la composición química en el coque generado en una misma unidad. No obstante, para un mismo coquizador, se observó que el aumento de la aromaticidad de la carga procesada da lugar a un incremento en el índice de textura óptica del coque; sin embargo, para una carga dada, este incremento varía al cambiar las condiciones de operación y dimensiones de los tambores de coquización, debido al efecto de estos parámetros sobre el perfil térmico e hidrodinámico desarrollado en los tambores de coquización.

Palabras clave: coque retardado, textura óptica.

Introducción

A escala industrial el proceso de coquización retardada se considera un proceso semicontinuo, donde las operaciones de pirólisis del residual y separación de derivados líquidos tienen lugar en forma continua, en tanto que la obtención del

coque de petróleo ocurre por la vía de un proceso por carga: el coque se forma en una unidad identificada como "tambor de coquización", que una vez llena se sustituye por una segunda vacía, mientras se procede rápidamente a la extracción del coque formado en la primera. El proceso de decoquizado comprende una secuencia de op-

eraciones de remoción de productos gaseosos y líquidos, enfriamiento, perforación y corte del coque, las cuales se llevan a cabo empleando agua como vehículo de transporte de calor y como herramienta de corte [1-3]. El mejoramiento de estas operaciones, su control eficiente, o simplemente el adelantarse a problemas que puedan ocurrir con motivo de un cambio de alimentación o de las condiciones de operación, se alcanza mediante un conocimiento amplio de los aspectos relacionados con la formación del coque dentro del tambor de coquización, particularmente en lo que concierne a su textura superficial y textura óptica, ya que estas propiedades van a determinar la distribución interna del vapor y del agua en el lecho del coque [4] y por ende van a definir la eficiencia de la operación de decoquizado.

Este estudio busca identificar el grado de heterogeneidades en la calidad del coque dentro del tambor de coquización al mismo tiempo que trata de establecer una posible relación entre las propiedades evaluadas en los coques, su ubicación dentro del tambor de coquización y la ocurrencia de problemas operacionales y de seguridad que pueden presentarse en la fase de decoquizado o comprometer la integridad física de los tambores de coquización.

Procedimiento experimental

Se caracterizaron muestras de seis lechos de coque provenientes de cuatro coquizadores comerciales que procesan diferentes cargas. Dos de estos coquizadores pertenecen a refinerías nacionales (R1 y R2) que difieren en capacidad, condiciones de operación y en las dimensiones de sus tambores de coquización. En estas unidades R1

y R2 se procesaron respectivamente los fondos de vacío de las refinerías (FV1 y FV2), y posteriormente, las mezclas de estos fondos de vacío con una corriente rica en aromáticos (FCC), proveniente de la unidad de flexicoquización. Los dos coquizadores restantes corresponden a plantas mejoradoras de crudo (M1 y M2) con similares características de diseño y operación, las cuales procesan crudos pesados diferentes, el CP1 y el CP2. En la Tabla 1 se resume la nomenclatura empleada para la identificación de los lechos de coque estudiados.

En todos los casos se tomaron muestras de coque en la parte superior (S), media (M) e inferior (I) del tambor de coquización, por lo que para una completa identificación se agrega respectivamente el sufijo S, M o I, a los códigos descritos en la Tabla 1.

Todas las muestras de coque se trituraron y ajustaron a granulometría de análisis ($200\ \mu\text{m}$), se secaron en estufa a 100°C como paso previo a su caracterización de acuerdo al protocolo de análisis descrito a continuación.

Análisis elemental: determinación del porcentaje de S, C e H y de la relación C/H

Para estos análisis se aplicó el método de combustión a elevada temperatura (1260°C), seguido de titulación por yodometría para determinar el porcentaje de azufre según el procedimiento descrito en la norma ASTM D 3120, y mediante la adsorción del CO_2 y H_2O para la determinación respectiva de los porcentajes de carbono e hidrógeno por gravimetría, según la norma AFNOR M03-032. La relación atómica C/H se determinó a partir de los resultados de porcentaje de carbono e hidrógeno.

Tabla 1
Código y descripción de las muestras de coque

Código	Descripción de las muestras
R1-FV1	Coque obtenido a partir del fondo de vacío FV1 procesado en la refinería R1
R1-FV1/FCC	Coque obtenido en refinería R1 al procesar una mezcla del fondo de vacío FV1 con una corriente rica en aromáticos
R2-FV2	Coque obtenido a partir del fondo de vacío FV2 procesado en la refinería R2
R2-FV2/FCC	Coque obtenido en refinería R2 al procesar una mezcla del fondo de vacío FV2 con una corriente rica en aromáticos
M1-CP1	Coque obtenido al procesar el crudo pesado CP1 en la unidad mejoradora M1
M2-CP2	Coque obtenido al procesar el crudo pesado CP2 en la unidad mejoradora M2

Análisis de microscopía óptica

Preparación de las muestras

Para este análisis se prepararon pastillas de muestra soportadas en resina epóxica. Para ello se mezcló el coque con una resina epóxica y se colocó en un molde hasta solidificación total; luego se desmoldó y se sometió la pastilla a desbaste y pulido con polvo de alúmina.

Evaluación y determinación del índice de textura óptica (OTI)

El análisis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM D5061 y haciendo uso de un microscopio óptico Leitz, modelo Orthoplan, con objetivos de inmersión en aceite de 32X y oculares de 10X. Se realizó la identificación y conteo estadístico de las distintas texturas ópticas observadas, listadas y descritas en la Tabla 2 y se calculó el índice de textura óptica OTI como el promedio estadístico ponderado por el factor de textura correspondiente a cada estructura [5], según la ecuación: $OTI = \sum x_i OTI_i$, donde “ x_i ” es el porcentaje de estructuras del tipo “i” presentes en el coque y “ OTI_i ” es el valor de textura óptica asignado a cada estructura, según se indica en la Tabla 2. Durante el análisis se efectuó un registro fotográfico de las texturas ópticas

más características observadas, digitalizando las imágenes en un analizador de imagen Leco 2001.

Resultados y discusión

Caracterización elemental de los coques

La Tabla 3 muestra los resultados del análisis elemental para los distintos niveles (Superior, Medio e Inferior) de los lechos de coque estudiados; todos los valores reportados corresponden a valores promedios, con desviación inferior o igual al permitido por la norma correspondiente. Se observa que para un coquizador y carga determinada, las variaciones en el contenido de C, H y S a través del lecho de coque, en cada tambor de coquización, no difieren en más del 10%, lo que permite afirmar que no existe heterogeneidad en cuanto a la composición química en el coque generado en una misma unidad. Las leves variaciones, pueden atribuirse principalmente a fluctuaciones (longitudinales y radiales) del perfil térmico en el tambor y al efecto de éste sobre el curso de las reacciones de coquización y termodesulfuración de la carga alimentada en cada unidad, de conformidad con lo reportado en la literatura [6-8]; posibles fluctuaciones en la composición de la carga a la unidad de coquización también pueden

Tabla 2
Definición y nomenclatura para identificar las distintas texturas ópticas presentes en los coques de petróleo [5]

Denominación de textura óptica	Abreviatura	Dimensiones	Índice asignado a la textura óptica
Isotropía	I	Sin actividad óptica	0
Mosaico de grano fino	Mf	< 1,5 μm	1
Mosaico de grano medio	Mm	1,5-5,0 μm	3
Mosaico de grano grueso	Mc	5,0-10,0 μm	7
Supra mosaicos	Ms	Mosaicos alineados	10
Pequeños dominios	SD	10-60 μm de diámetro	20
Dominios	D	> 60 μm de diámetro	30
Anisotropía fluida media	MFA	< 30 μm longitud < 5 μm espesor	7
Anisotropía fluida gruesa	CFA	30-60 μm longitud 5-10 μm espesor	20
Dominios fluidos	FD	> 60 μm longitud > 10 μm espesor	30

Tabla 3
Caracterización elemental de coques obtenidos en refinerías comerciales

Muestra	% Carbono ($\pm 0,1$)			% Hidrógeno ($\pm 0,1$)			% Azufre ($\pm 0,1$)			Relación C/H		
	S	M	I	S	M	I	S	M	I	S	M	I
R1-FV1	76,2	75,3	77,4	6,9	6,6	5,6	5,2	5,1	4,9	0,92	0,95	1,15
R1-FV1/FCC	90,3	90,5	89,8	4,7	4,6	4,6	4,7	4,6	4,4	1,61	1,64	1,62
R2-FV2	76,2	74,4	75,9	6,0	6,4	6,7	5,0	5,2	5,1	1,06	0,97	0,94
R2-FV2/FCC	90,7	91,0	90,3	3,3	3,3	3,2	4,6	4,6	4,8	2,28	2,34	2,37
M1-CP1	80,8	80,1	83,9	6,6	5,1	4,9	5,2	4,9	5,1	1,02	1,31	1,42
M2-CP2	89,5	89,8	89,2	4,7	4,5	4,7	4,9	4,6	4,5	1,58	1,65	1,59

contribuir a explicar las variaciones observadas en el análisis elemental de los coques.

La Tabla 3 también muestra una reducción del contenido de azufre y un aumento de la relación C/H en el coque, al incorporar a la alimentación de las unidades de coquización una corriente rica en aromáticos; véase el caso de las muestras R1-FV1/FCC y R2-FV2/FCC con respecto a R1-FV1 y R2-FV2. Estos resultados pueden estar asociados al bajo contenido de azufre de las corrientes de FCC provenientes de la unidad de flexicoquización, así como al mayor carácter aromático de dicha corriente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los valores de la relación C/H y del contenido de azufre en los coques, no sólo resultan función de la composición química de la carga, sino que están fuertemente afectados por la clase de especies químicas, y la reactividad de las mismas, en las diferentes reacciones que tienen lugar durante la coquización [9].

Para la relación C/H no se observó una misma tendencia de variación en sus valores desde la parte superior a la inferior en los distintos tabores; si bien cabría esperar una mayor extensión de las reacciones de polimerización deshidrogenativa y condensación a las mayores temperaturas promedio de la parte inferior del tambor [4], el progreso de estas reacciones con respecto a las de craqueo puede verse modificado por la naturaleza química de la carga, afectando los valores de la relación C/H [7, 10].

Para las distintas muestras, diferencias en los contenidos de azufre y en el valor de la relación C/H a consecuencia de la naturaleza química de las cargas y del curso de las reacciones de coquización, podrían afectar la textura óptica de

los diferentes coques. Generalmente, bajos contenidos de azufre y elevados valores de la relación C/H se asocian con mayores índices de aromaticidad [7], lo que suele traducirse en coques con elevado índice de textura óptica [6, 10-12]. Según esta premisa, cabría esperar valores máximos del índice de textura óptica en la muestra R2-FV2/FCC; sin embargo, estas tendencias pueden verse seriamente modificadas por aspectos como la viscosidad del medio y el patrón de emisión de volátiles durante la coquización.

Evaluación de textura óptica en los coques

La Figura 1 presenta la distribución de las distintas microtexturas al valor de OTI reportado, para cada nivel (S, M, I) en los respectivos lechos de coque. Estos gráficos permiten corroborar la influencia que ejerce la "calidad" de la carga a coquizar sobre la calidad del coque resultante.

En primer lugar se observa en estos gráficos diferencias apreciables entre la textura óptica de los coques derivados de residuales y la de los coques derivados de crudos, con diferencias notables entre estos últimos. Es así que mientras los residuales R1-FV1 y R2-FV2 y el crudo M1-CP1 muestran una distribución de texturas ópticas bimodal, el crudo M2-CP2 presenta una distribución unimodal de texturas ópticas.

En segundo lugar estos resultados muestran que todos los coques evaluados poseen anisotropía óptica exhibiendo un predominio de las texturas de tipo mosaico, con una proporción minoritaria de texturas de pequeños dominios (SD) y todavía menor pero cuantificable de supramosaicos (Ms).

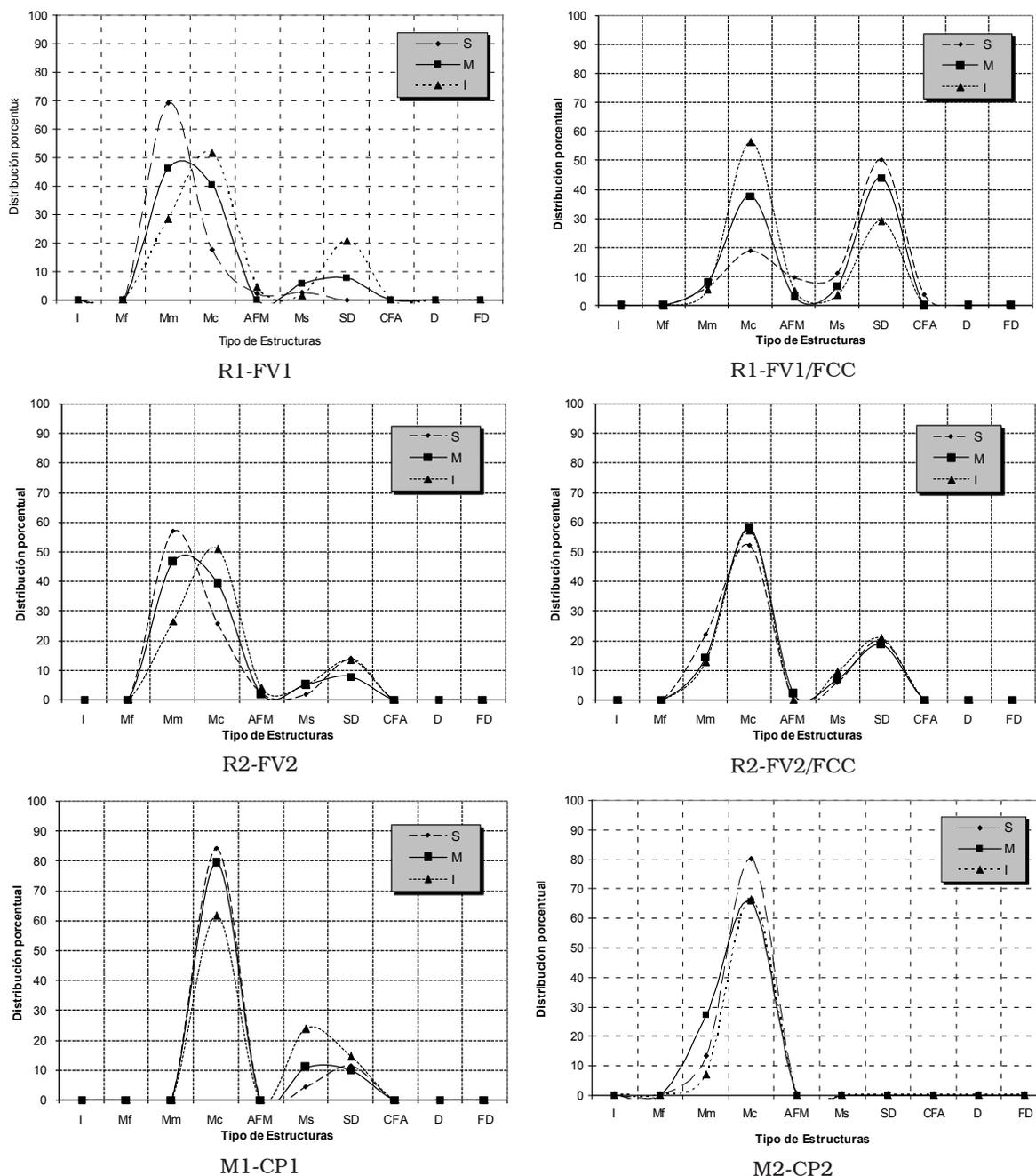


Figura 1. Variación de las proporciones relativas de texturas ópticas en la parte superior (S), media (M) e inferior (I) de los distintos lechos de coque evaluados. (Tipo de estructura según se describe en la Tabla 2)

Las diferencias de textura óptica entre los coques derivados de residuales y de crudos deben estar relacionadas no sólo con las diferencias en su composición química sino también con las diferencias en el volumen y velocidad de despen-

dimiento de los gases, debido a su posible efecto para disminuir la viscosidad del medio de reacción facilitando la orientación durante la coalescencia de la mesofase y formación de la textura del coque [7].

El análisis comparativo entre la distribución de las texturas ópticas de los coques denominados R1-FV1 y R2-FV2 con respecto a los coques denominados R1-FV1/FCC y R2-FV2/FCC muestra la influencia de la adición de corrientes de FCC de conocido carácter aromático, sobre la formación de las texturas ópticas de los coques. En los casos estudiados en el presente trabajo se registró, por una parte, una distribución bimodal de las texturas ópticas, y por la otra un crecimiento apreciable e importante de la calidad de texturas surgidas, si se toma como referencia de calidad el índice OTI (Figura 2). En el caso específico del FV1, se observa que la incorporación de FCC da lugar a un mayor desarrollo de las texturas ópticas tipo pequeños dominios (SD) los que en algunos casos alcanzan el 50%. Según algunos mecanismos de carbonización propuestos en la literatura [13, 14] las texturas ópticas tipo SD podrían ser producto del predominio de reacciones de desalquilación, las cuales dan lugar a la formación de núcleos aromáticos cuyo autoensamblaje induce a la formación de una mesofase temprana que finalmente se refleja en la formación de texturas tipo mosaico [15] y cuyo tamaño y patrón de coalescencia se ven afectados por factores como la viscosidad y patrón de emisión de volátiles. Las macromoléculas tienden a crecer más por la vía del apilamiento que por la extensión de las reacciones de polimerización/condensación, por lo que a medida que progresa la coquización se va formando coque en la zona baja del equipo y el flujo de alimentación reaccionante al tope del reactor favorece la disminución de la viscosidad y por lo tanto también, la coalescencia de la mesofase. Este mecanismo podría explicar el incremento del porcentaje de texturas tipo pequeños dominios (SD), desde la parte inferior a la superior del tambor de coquización, los cuales a su vez justifican los valores reportados para el índice de textura óptica, causado por el aumento no sólo de la fracción de pequeños dominios (SD), sino también de la proporción de supramosaicos (Ms) y anisotropía fluida media (AFM).

La incorporación de FCC a la carga FV2 procesada en la refinería R2 indujo mayor homogeneidad en las texturas ópticas (ver gráficos para las muestras R2-FV2 y R2-FV2/FCC en Figura 1), con un aumento en la proporción de pequeños dominios (SD) y disminución de los mosaicos medios (Mm), a lo que puede atribuirse el aumento

en el índice de textura óptica. Esta homogeneidad en las propiedades texturales del lecho R2-FV2/FCC puede considerarse resultado de uniformidad en el progreso de las reacciones y emisión de volátiles, promovido por el aumento del contenido de compuestos aromáticos con un posible predominio de las reacciones de condensación.

En la Figura 2 se muestra la microtextura y variación del índice de textura óptica (OTI) a través de los seis lechos de coque estudiados. En términos generales se observa una tendencia al aumento del valor del OTI desde la parte superior a la inferior del tambor, lo que podría atribuirse a la mayor temperatura en la parte inferior del tambor y el mayor tiempo de residencia para el coque de esta zona; sin embargo, esta tendencia no se observó en las muestras R1-FV1/FCC y M2-CP2, lo que permite inferir que, para una carga con composición química dada, factores adicionales a la temperatura y el tiempo de residencia condicionan el desarrollo de la textura del coque. Entre estos factores, debe jugar un papel fundamental la hidrodinámica establecida por el desprendimiento de gases y sus efectos sobre la viscosidad del medio de reacción [12, 13]. Los distintos mecanismos propuestos en la literatura para explicar la formación de la textura del coque se basan en las diferencias en la velocidad relativa de las etapas de formación, crecimiento y coalescencia de la mesofase, las cuales están fuertemente afectadas por la naturaleza química, viscosidad y patrón de emisión de volátiles del medio de reacción [6, 10, 12].

Para los coques obtenidos en las mejoradoras M1 y M2 se observó un predominio de mosaicos gruesos (Mc) en la textura, con aumento desde la parte inferior a la parte superior del tambor de coquización; dicho aumento en la proporción de mosaicos gruesos (Mc) puede considerarse responsable de la variación particular del OTI registrada para el lecho M2-CP2.

Para el fondo de vacío FV1 procesado en la refinería R1, la incorporación de FCC causó, por una parte, el aumento del OTI, y por la otra, la inversión en la tendencia general esperada para su variación a través del lecho de coque (comparación entre R1-FV1 y R1-FV1/FCC). Este aumento en el valor del OTI puede estar relacionado con el mayor contenido de aromáticos y compuestos condensados en la carga al coquizador causada

	Superior	Medio	Inferior
R1-FV1			
	3,7	6,3	9,0
R1-FV1/FCC			
	14,1	12,6	10,7
R2-FV2			
	6,6	6,3	7,9
R2-FV2/FCC			
	8,9	9,1	9,5
M1-CP1			
	8,6	8,6	9,6
M2-CP2			
	6,0	5,4	4,9

Figura 2. Microtextura e índice de textura óptica (OTI) de los coques obtenidos en coquizadores industriales. *Obj oil. 32x-Oc 10x.*

con la incorporación de la corriente de FCC [6, 16], lo cual se corresponde con los mayores valores de la relación C/H en los coques obtenidos. Sin embargo, la mayor aromaticidad de la carga por sí sola no permite explicar el aumento en los valores del OTI, tal como se evidencia para los coques obtenidos en R2-FV2 y R2-FV2/FCC, donde si bien se aprecia un aumento en el valor del OTI, este es de menor proporción, aún cuando estos coques presentan mayores valores en su relación C/H.

En lo referente a la dureza y facilidad de corte del lecho de coque, cabría esperar que en lechos con mayor heterogeneidad en el tipo de texturas se presenten menos problemas al momento de la remoción del coque utilizando la herramienta de corte, ya que en este tipo de lechos se favorece la fractura en las zonas de fronteras entre granos. Por otra parte, en lechos de coque con homogeneidad en el tipo de texturas ópticas, la dureza y facilidad de corte puede verse afectada por la estructura porosa, la que podría facilitar la remoción del coque. Otro aspecto a considerar en este análisis es la reactividad al vapor de agua de las distintas texturas ópticas presentes en el coque. En este sentido la presencia de texturas ópticas altamente reactivas al vapor de agua, como los macromosaicos (Mc) [17] predominantes en el lecho de coque M2-CP2, podrían facilitar que durante la inyección de agua para el enfriamiento del lecho, tengan lugar en mayor extensión las reacciones de gasificación por el vapor de agua, con el consecuente aumento de los poros del coque, facilitando finalmente el enfriamiento del lecho o evitando la formación de puntos calientes.

Conclusiones

La evaluación de los seis lechos de coque de unidades comerciales mostró que no existen variaciones significativas en la caracterización química elemental del coque generado dentro de una misma unidad; no obstante, si se detectan variaciones en la relación C/H, que pudieran ser producto de la clase, proporción relativa y reactividad de las especies químicas presentes. Las mayores variaciones en la relación C/H a través del tambor, se determinaron en la muestra proveniente de la unidad industrial de mayores dimensiones (M1-CP1) donde se estima que deben ocurrir las variaciones más amplias en el perfil térmico de la unidad.

Se observaron diferencias apreciables entre la textura óptica de los coques derivados de residuales y la de los coques derivados de crudos. En particular se pudo apreciar una distribución de texturas ópticas bimodales en las muestras de residuales, siendo posible la identificación de un primer grupo con proporciones importantes de mosaicos de grano grueso (Mc) y medio (Mm) y un segundo grupo formado por estructuras de pequeños dominios (SD) y supramosaicos (Ms), el cual parece disminuir o estar ausente en los coques derivados de crudos.

La incorporación de corrientes de FCC en las cargas a un coquizador parece inducir la formación de estructuras de supramosaicos (Ms) y pequeños dominios (SD), que en algunos casos llega a alcanzar el 50% de las texturas cuantificadas, con el consecuente aumento del índice de textura óptica promedio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PDVSA-INTEVEP la captación y suministro de las muestras de coque de petróleo que sirvieron de base a este estudio y a la Téc. Eddys Abreu su apoyo para la realización de los ensayos de microscopía óptica.

Referencias bibliográficas

1. Ellis, P., Paul, C. "Tutorial: delayed coking fundamentals" En: AIChE Spring National Meeting, paper 29^a, New Orleans, LA, USA, 1998.
2. PDVSA-CRP Superintendencia de Ingeniería de Procesos del Complejo Refinador de Paraguaná. "Manual de Operaciones de la Planta de Coquización Retardada", 1989.
3. Acevedo, V. "Simulación y Evaluación del Sistema de Amina del Complejo Mejorador de Crudo SINCOR". Informe Final de Cursos en Cooperación. Universidad Simón Bolívar, 2004.
4. Silva, A.C., Mcgreavy, C., Sugaya, M.F. "Coke bed structure in a delayed coker". Carbon, Vol. 38, No. 15 (2000) 2061-2068.
5. Marsh, H.; Latham, C. (1986). "The chemistry of mesophase formation". En Petroleum-Derived Carbons. J. D. Bacha; J. W. Newman & J. White (Ed). Washington, D.C., American

- Chemical Society Symposium Series 303, 1986, p 1-28.
6. Ali, V. "The impact of phase behavior on coke formation in delayed cokers". Thesis for degree of Master of Applied Science, University of Toronto-Canadá, 2002.
 7. Requena, A. "Formación de mesofase en crudos pesados y sus residuales". Trabajo de Ascenso para optar a la categoría de Profesor Asociado. Universidad Simón Bolívar, Caracas-Venezuela, 2007.
 8. Sawarkar, A., A. Pandit, S. Samant, J. Joshi. "Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 85, No.1 (2007) 1-24.
 9. Ebrahimi, S., J. Moghaddas, M. Razavi "Study on thermal cracking behavior of petroleum residue". *Fuel*, Vol. 87, No. 8-9 (2008) 1623-1627.
 10. Requena, A., M. Pérez, L. Delgado. "Formación de la textura del coque de petróleo en coquizadores retardados". *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, Vol. 23, No. 3 (2008) 103-112.
 11. Siskin, M., S. Keleman, M. Gorbaty, D. Ferrughelli, L. Brown, C. Eppig, R. Kennedy. "Chemical approach to control morphology of coke produced in delayed coking". *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 5 (2006) 2117-2124.
 12. Romero, E. "Carbonización de residuos de petróleo: mecanismo y control". Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante-España, 1990.
 13. Wiehe, I. "A phase-separation kinetic model for coke formation". *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. 32, No. 11 (1993) 2447-2454.
 14. Siskin, M., S. Keleman, C. Eppig, L. Brown, M. Afeworki. "Asphaltene molecular structure and chemical influences on the morphology of coke produced in delayed coking". *Energy & Fuel*, Vol. 20, No. 3 (2006) 1227-1234.
 15. Díaz, R. "Microscopía *in situ* aplicada al estudio de la formación de coque durante el procesamiento del petróleo pesado". *Journal of the Mexican Chemical Society*, Vol. 43, No. 1(1999) 7-14.
 16. Marsh, H., M. Martínez-Escandell, M., F. Rodríguez-Reinoso. "Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics". *Carbon*, Vol. 37, No. 3 (1999) 363-390.
 17. Delgado, L. "Anisotropía, carboxireactividad y superficie de carbones coquizados en horno de 7 Kg., de carbones venezolanos". Trabajo de Ascenso para optar a la categoría de Profesor Agregado. Universidad Simón Bolívar, 1996.

Recibido el 16 de Octubre de 2012

En forma revisada el 25 de Noviembre de 2013