

环管工艺生产聚丙烯过程细粉产生的原因分析

苏培林, 罗正鸿

(厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: Spheripol 环管工艺占我国聚丙烯生产能力的一半以上, 该工艺具有转化率高、生产能力大等优点。然而, 我国大多数环管装置均不同程度上存在生产过程中经常性出现细粉, 影响产品质量以及造成生产不正常的缺陷。结合笔者多年相关的研究, 对相关工艺细粉产生的原因进行分析, 并提出了一些改进措施。

关键词: 聚丙烯; 环管工艺; 细粉; 破碎

中图分类号: TQ325.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S2-0364-04

Cause analysis for fine power formation in the process for propylene polymerization in loop reactor

SU Pei-lin, LUO Zheng-hong

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The loop reactors process for propylene polymerization based on the patented Spheripol technology, has over half of the production capacity of polymerization in China, which has many characteristics including high conversion and throughput. Moreover, this technology has some disadvantages such as the regular fine powder produced in the process for the propylene polymerization. According to authors' several years of works and lots of references the reasons for the fine power produced in the loop reactors for propylene polymerization are summarized and analyzed in this paper.

Key words: polypropylene; loop technology; fine power; attrition

在国产化 Spheripol 聚丙烯液相本体法环管工艺的生产过程中, 由于采用了国产催化剂^[1]以及随着生产强度的提高^[2], 聚丙烯粉料颗粒粒径分布异常, 出现了细粉和超细粉过多的现象, 从而导致聚合环管反应器和后序工艺流程中粉末过滤系统^[3]堵塞。此外, 颗粒粒径分布出现异常还影响脱气过程中的丙烯回收率^[4]、汽蒸和干燥工序的效率、聚丙烯颗粒的气送和抗氧化添加剂的混合效果^[5]。另外, 产生的细粉随洗涤水排出, 不仅污染了环境, 还影响了产品的单耗^[1]。下面结合笔者所在课题组多年的研究经验对细粉产生原因进行分析。

1 催化剂

1.1 催化剂的粒径分布

聚丙烯液相本体法环管工艺是根据产品颗粒为球形而设计的, 即“球形工艺”。所用的催化剂大部分是载体催化剂, 活性中心分布于载体上, 聚合反应在催化剂粒子带有活性中心的各个部位引发^[6]。因

此, 产品颗粒的球形完全是按照载体催化剂而复制、放大生成的^[7]。即球形催化剂复制生成颗粒产品, 细粉状催化剂复制生成细粉产品。因此, 催化剂本身的粒径分布对细粉末的产生具有重要影响, 当催化剂本身的细粉含量多时, 其生产的聚丙烯粉料中细粉含量也会增多。另外, 当催化剂在反应过程中发生破碎时, 其产生的聚丙烯细粉也增多。

1.2 催化剂的机械强度

在预聚合反应过程中, 丙烯与催化剂颗粒内部的活性中心结合开始产生链反应^[8], 既而链增长, 这时催化剂颗粒被扩张, 如果机械强度不够, 将产生颗粒破碎, 由此产生大量的催化剂细粉。如前所述, 当预聚合反应继续发生以及在聚合阶段, 聚丙烯将包覆于细粉催化剂的外表面形成细粉。因此催化剂载体的机械强度对防止预聚合阶段的催化剂颗粒破碎产生聚丙烯细粉具有重要影响。

但是, 催化剂载体的机械强度也不能太大, 当反应由预聚合进入聚合反应器时, 在预聚合阶段形成

收稿日期: 2006-09-01

作者简介: 苏培林(1983-), 男, 硕士生; 罗正鸿(1972-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合反应工程, 通讯联系人, 0592-2187190,

luozh@xmu.edu.cn.

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

的聚丙烯包覆膜的保护下, 催化剂颗粒应能破碎形成更多的初级粒子, 增加催化剂活性中心的浓度及反应速率, 提高单个催化剂颗粒的收率, 形成比较大粒径的聚丙烯粉料。通过观察发现, 催化剂粒子有均匀裂缝^[1]的细粉含量比催化剂粒子表面含有破碎的附着块的少, 而且催化效率也更高。

1.3 催化剂钛含量

如果在生产时加入相同数量的催化剂, 则钛含量多的催化剂在反应器中的活性中心浓度比钛含量少的催化剂活性中心浓度要高。当其他条件完全相同时, 使用钛含量高的催化剂, 生产的聚丙烯中低分子量聚合物含量多, 尽管最终产品的熔体流动指数范围可能相同, 但分子量分布却发生了变化。此时, 对于每一颗催化剂粒子来说, 链增长的概率降低^[3], 从而导致聚合物细粉量的增加, 而且, 当聚丙烯颗粒的分子量分布发生变化时, 还会影响其机械强度, 使聚丙烯颗粒在环管反应器的高强度条件下发生破碎, 增加细粉含量。

但是, 催化剂的钛含量及活性中心浓度并不是越低越好, 当丙烯转化率一定, 即维持环管内的循环物料密度一定时, 活性中心浓度低的催化剂实际使用量大, 单个催化剂颗粒的收率降低, 形成细颗粒的聚丙烯粉末以及细粉。因此, 应优化调节催化剂的钛含量。

1.4 催化剂的铝/钛原子比^[3]

在聚丙烯的生产过程中, 一般比较重视铝/硅原

子的调整。通过改变给电子体的加入量来调节反应器的铝/硅原子比, 以达到控制聚丙烯等规指数的目的。实际上催化剂的铝/钛原子比对催化剂的活性以及形成产品的特性也有较大影响。这是因为, 主催化剂是与烷基铝发生络合反应后才能对丙烯聚合有催化作用。如果铝/钛原子比控制不当, 主催化剂的活性金属将不能得到充分的利用, 不仅影响了催化剂的效率, 同时对聚丙烯产品的粒径分布也有一定的影响。如果忽视了对催化剂铝/钛原子比的控制, 催化剂的活性没有得到充分利用, 单个催化剂颗粒的收率降低, 从而也间接影响了聚合物的粒径分布, 进而产生聚丙烯细粉。

1.5 催化剂活性中心分布

如果催化剂制备过程中钛含量分布不均匀^[4], 形成的活性中心分布也不均匀, 会造成反应速度不同, 不仅会引起颗粒大小的差异, 使得最终的聚丙烯粉料颗粒分布宽, 细粉多, 而且当预聚合反应发生在催化剂颗粒内部的活性中心时, 也会由于催化剂颗粒内部应力的不均衡而产生破裂, 形成大量的聚丙烯细粉及超细粉。

2 生产工艺

2.1 环管反应器

根据文献报道^[8-9], 液相本体法丙烯聚合使用的环管反应器在一定的循环比条件下可认为管内的物料进行全混流操作。因此, 从预聚合阶段进入聚

(上接第363页)

另外, 面向计划的模型一个很重要的用途是将其代入炼化企业计划优化系统, 使得优化的结果更准确。基于线性规划的计划优化技术从20世纪80年代就在我国炼化企业应用, 已经积累了20多年的经验, 随着计算机技术和优化求解技术的发展, 研究面向计划的炼化装置模型并将其引入计划优化系统, 代替原有的经验系数, 对提高优化结果的准确性将具有重要的作用, 为了尽量降低目标函数和约束条件的阶数, 面向计划的炼化装置模型采用线性方程形式, 这样可以降低优化求解的难度。作为研究的一部分, 将面向计划的炼化装置模型引入计划优化系统的研究工作正在进之中。

5 结语

从面向对象角度将炼化装置模型分为面向计划的装置模型和面向操作的装置模型两大类, 对模型

的建立和应用提出了新的思路。以某丙烯腈装置为例, 采用回归分析方法, 建立了一组面向计划的丙烯腈装置模型, 结果表明, 该方法是合适的; 以该模型为依据, 分别进行了装置考核核算和计划优化。这些方法对于建立面向计划的装置模型和计划优化具有重要的参考价值。

参考文献

- [1] 何银仁, 陈先芽, 张慧. 炼油化工生产经营计划[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999: 53-78.
- [2] 燕化公司. 燕化公司 PIMS 软件的引进与建模工作回顾[C]// 信息技术在石化、化工企业应用高级研讨会暨 2000 年 Aspen Tech 中国用户论文集. 北京: Aspen Tech 公司, 2000: 194-206.
- [3] 丁锋, 杨家本, 鸿鸿森, 等. 基于炼油过程仿真的原油混炼比优化[J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(6): 50-53.
- [4] 杨友麒. 聚合物制造业的智能工厂[J]. 石油化工自动化, 2001(2): 13-17.
- [5] 王树清. 先进控制技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. ■

合环管反应器的催化剂颗粒在管内具有一定的停留时间分布,而聚丙烯颗粒粒径的大小主要是由 3 个因素控制的,分别是催化剂颗粒在环管中的停留时间分布、催化剂的活性以及催化剂的失活速度^[1]。因此,在全混流操作条件下的聚合反应会不可避免地出现单个催化剂颗粒收率的差异,形成具有一定颗粒粒径分布的聚丙烯颗粒以及细粉、超细粉。特别当反应器操作控制不适时,会出现大量催化剂短路,停留时间很短,产生大量聚丙烯细粉、超细粉。

2.2 预聚合的影响

在国产化 Spheripol 液相本体法聚丙烯工艺环管反应器中,为了防止聚合浆液在反应器内壁滞留形成结壁,物料需在反应器内保持较高的流速。为了保证催化剂活性并避免催化剂在高速流动中破碎,催化剂在进入反应器之前,在小环管内进行预聚反应,使催化剂表面形成一层很薄的保护膜,以提高催化剂的强度,因此,如果预聚过程控制得不好,包括丙烯进料流量、预聚合反应温度、活性中心的活化程度,催化剂的表面就不能形成保护膜,导致催化剂粒子的破碎量增加^[3],聚丙烯粉料的细粉量也会随之增加。

2.3 生产负荷

目前,由于聚丙烯的研究和性能不断提升^[1],其市场的需求量越来越大,但是全球的聚丙烯产能也在不断增加,因此很多生产企业都保持聚丙烯生产装置的高负荷生产^[12-13],以降低产品的单耗,增加市场竞争力。但是由于生产负荷太高,反应器的停留时间减小,催化剂的过量加入造成催化剂初始反应速度过高,致使催化剂颗粒内部的反应热来不及传递至颗粒表面,造成内部丙烯气化而使聚丙烯颗粒破碎,产生细粉末。

2.4 聚合条件的影响

尽管聚合反应的操作条件对聚合物的粒径分布影响不十分明显^[3],但催化剂配制和加料的计量精度、聚合物在反应器的停留时间、反应器的浆液浓度等对聚合物粒径分布和细粉的含量都有一定程度的影响。如:环管反应器中聚丙烯颗粒的机械强度又与其自身分子质量分布有关,因此,应对聚合工艺操作条件进行优化,使粒径逐渐增大的聚丙烯颗粒具有较强的机械强度,以避免颗粒在高压和高流速以及激烈的摩擦条件下发生破碎、磨损。从福建炼油化工厂聚丙烯车间取回来的聚丙烯粉料颗粒样品中发现,有一部分细颗粒具有一个光滑圆整的球面侧面,因此,调整聚丙烯颗粒本身的分子质量分布,使

其具有较强的机械强度,是保证环管反应器及后续的脱气、汽蒸、干燥过程中不产生或较少产生破碎或磨损的有效方法。

2.5 丙烯原料质量品质

丙烯中含有的杂质如水^[12]、一氧化碳是聚丙烯催化剂的毒物,当丙烯中杂质含量高时,将造成催化剂收率降低,复制生成的聚合物颗粒直径很小,从而形成了细粉。特别是国产化聚丙烯环管装置采用的是炼厂气丙烯,其成分复杂,应加强质量监测和控制。

3 改进措施

3.1 催化剂的制备

如前所述,应用于液相本体法聚丙烯环管工艺的载体化 Ziegler-Natta 催化剂的载体强度、粒径分布对聚丙烯颗粒粒径分布有明显的影响^[1]。因此,在制备催化剂颗粒过程中选择强度高、粒径分布均匀的载体,是保证催化剂在使用过程中不易破碎,降低聚丙烯粉末中细粉含量的重要措施。

3.2 催化剂的配制^[2]

聚丙烯装置配制催化剂时,使用国外 20 世纪 80 年代提供的方法^[13],即先将凡士林油和脂按比例混合,启动搅拌器,待油、脂混合均匀后,再将催化剂倒入配制罐,然后搅拌冷却器即可。这种方法由于油脂黏度高,易造成催化剂堆积成团,分散不均匀,在搅拌器的作用下,催化剂颗粒互相摩擦,造成催化剂破裂,形成直径更小的催化剂,反应中生成细粉。因此,采用新的方法:先将油加到配制罐中,启动搅拌,缓慢地倒入催化剂,搅拌均匀后加脂。由于油黏度低,对催化剂具有更好的分散性,使催化剂分散更均匀,避免了催化剂堆积成团,在搅拌器作用下互相摩擦造成破碎。据报道,用此法配制催化剂,生产出来的聚合物球状完好,产生的细粉较少。

3.3 催化剂铝/钛原子比^[3]

在聚丙烯生产中铝/钛原子是一个非常重要的参数,当催化剂品种改变时,要重新调整铝的加入量,寻找最佳的铝/钛原子比,这样有利于提高催化剂的收率,改善聚丙烯的粒径分布,减少聚合物中细粉的含量。

3.4 改进预聚操作^[3]

预聚是催化剂活化的一个重要工序,是决定催化剂活性的一个重要步骤。预聚过程的控制条件对催化剂的使用性能有显著的影响。特别是烷基铝的加入量直接影响催化剂进入反应器前的活化比例,

不仅对聚丙烯的粒径分布有影响,对催化剂的收率也有较大影响。因此,预聚时烷基铝的加入量直接影响预活化的四氯化钛数量,但是并不是主催化剂预活化的数量越高越好,而是要控制得当。如果催化剂预活化的数量太多,反应器的聚合反应剧烈,反应温度不易控制,不利于装置的平稳运行;预活化率太低,将导致钛金属的利用率下降,催化剂收率降低。试生产结果表明,预聚控制铝/钛原子比为6~8比较适宜。对于不同类型的催化剂,特别是催化剂钛含量变化较大时,预聚的烷基铝加入量要随之调整到最佳值,以充分发挥催化剂的活性。

预聚温度对催化剂活性也有较大影响,随着预聚温度的增加,夹套冷却水温差变大,说明小环管内放热量逐步增加,在预聚温度达到15℃时,催化剂活性基本稳定在26 kg/g,因此预聚温度控制在15℃左右为宜。实践证明,此温度在保证催化剂活性的同时也改善了聚丙烯的粒径分布,减少了细粉的含量。

4 颗粒破碎^[14]

4.1 颗粒破碎的分类

许多学者在研究颗粒的破碎过程中提出了不同的分类方法,其中Guyon与Troalcc提出的分类方法较为科学和实用,根据破碎模式分为3种类型:①破裂。原颗粒破碎后成为粒径大致相等的数块小颗粒。②破碎。原颗粒表面产生破碎,破碎后成为一块粒径稍小的颗粒和数块更小的颗粒。③研磨。原颗粒粒径几乎保持不变,只是表面由于研磨作用产生微细的粉粒。

在压缩条件下,对于近似球形的颗粒,一般为破碎形式①、②;而在剪切条件下,破碎形式③则占有很大的比例。对于不规则的颗粒来说,一般是由于应力集中而先在棱角处发生折断。对取回的聚丙烯样品进行观察发现,许多细颗粒为破碎产生的,它们具有半球形状,或具有一个球形的侧面,另外还含有许多细粉、超细粉,因此,聚丙烯粉料在生产过程中的主要破碎形式为破裂和研磨2种形式。

4.2 颗粒破碎的度量

在研究颗粒破碎的过程中,研究者根据需要提出了度量颗粒破碎程度的许多不同方法,这些破碎度量参数大多是经验性的,而且大多数以颗粒破碎前后的粒径作为度量基础,有的是以单个粒径来度量的,有的则是以整体颗粒曲线为度量标准的。

的概念,提出了一种表示破碎的方法。破碎势即颗粒发生破碎的可能性。该方法认为颗粒破碎的可能性是随颗粒粒径的增大而增大的,在高应力作用下大颗粒将破碎成粉粒,而粉粒则认为是不可能继续破碎的,所以他以粉粒粒径上限0.074 mm作为破碎的极限粒径。大于这一粒径的所有颗粒都存在不同程度破碎的可能性。即

$$b_p = \log 10 \left[\frac{D}{0.074} \right] \quad (4-1)$$

其中, D 为颗粒的粒径,当 $D < 0.074$ mm时, $B_p = 0$,对于整个试样, B_p 可表示为

$$B_p = \int_0^1 b_p df \quad (4-2)$$

其中, df 为 B_p 相应粒径的筛分通过率,以微分表示。实验前后的整体破碎势之差为总破碎势,即

$$B_t = \int_0^1 (b_{p0} - b_{p1}) df \quad (4-3)$$

式中, b_{p0} 为实验前的 b_p ; b_{p1} 为实验后的 b_p 。总破碎 B_t 与初始破碎势 B_{p0} 之比即为相对破碎 B_t

$$B_t = \frac{B_t}{B_{p0}} \quad (4-4)$$

相对破碎 B_t 的下限值为0,表示没有破碎发生;理论上限值为1,表示所有的颗粒都将破碎为0.074 mm以下的粉粒。

Hardin提出的相对破碎 B_t 这一评价指标克服了以往单独考虑某一含量或某一粒径的缺点,而全面考虑了筛分曲线在实验前后的变化。因此,可以利用相对破碎势对聚丙烯粉料在汽蒸、干燥、气送等过程的破碎程度进行度量,探讨聚丙烯粉料中细粉、超细粉的真正形成阶段以及提出相应的控制方法。

5 结论

导致聚丙烯液相本体法聚丙烯环管工艺生产过程中出现细粉、超细粉的原因是多方面的,但是关键还是催化剂在配制以及反应过程中发生的破碎行为。

参考文献

- [1] 李建军. CS-2 催化剂在 10 万 t/a 聚丙烯装置上工业化应用 [D]. 大庆: 大庆石油学院, 2003.
- [2] 孙双印. 降低聚丙烯粉料中细粉含量的工艺优化[J]. 河南化工, 2001, 27(6): 24-25.
- [3] 蔡榕峰, 刘彦昌. 聚丙烯细粉产生的原因及影响[J]. 合成树脂及塑料, 2002 19(4): 42.
- [4] 李来生, 刘华强. 年产 7 万 t 聚丙烯扩能闪蒸工艺优化选择[J]. 湖北化工, 2002 19(5): 30-31.

Hardin^[13] 引入破碎势 (B_p , potential for breakage)

(下转第 369 页)

萃取、高压 SCF 萃取、使用夹带剂或改性剂的 SCF 萃取。超临界流体与萃出物即溶质的分离方法有 3 种: 恒温减压溶质与气体分离; 恒压升温溶质与气体分离; 吸附分离(在分离器中加入吸附剂吸附不需要的溶质后, 萃取物的目标产物与气体分离)。

影响萃取效率的因素除萃取物的特性外, 主要决定于超临界流体的温度、压力及改性剂的种类和含量。一般而言, 增大压力可提高 SCF 的浓度, 有利于萃取; 升高温度可提高溶质的溶解度, 有利于溶质的扩散。对于动态萃取, SCF 流量的增大, 萃取率则提高; 对于静态萃取, 则萃取率随时间的延长而提高。

超临界流体技术具有许多传统技术所没有的快速、高效、低能耗、污染少等优点, 而且超临界流体无毒、不易燃、不污染环境。与传统提取方法相比, 超临界流体萃取法最大的优点是可以在近常温的条件

下提取分离, 有利于热敏性物质和易氧化物质的萃取, 而且几乎保留产品中全部有效成分, 产物没有有机溶剂残留, 产品纯度高, 操作简单、节能。因此, 在化工、医药、香料食品及能源工业等领域都得到工业化应用。

2 膜分离技术

膜分离过程(Membrane Separation)是指在一定的传质推动力条件下, 利用膜对不同物质透过性的差异, 对混合物进行分离的过程。不同膜过程具有不同的机理, 适用于不同的对象和要求。但其有共同点, 如过程一般较简单, 经济性较好, 往往没有相变, 分离系数较大, 节能、高效, 无二次污染, 可在常温下连续操作, 可专一配膜等。膜分离过程的特点及膜材料见表 1。

表 1 膜分离过程的特点及膜材料

过程	主要性能	膜	膜的结构类型	主要膜材料
微滤(MF)	以压力为推动力, 主要依靠机械筛分作用, 滤除粒径 ≥ 50 nm 的颗粒	对称孔高分子膜, 孔径 $0.0310\mu\text{m}$	折叠式、膜片式、缠绕式、喷融式	再生纤维素膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚四氟乙烯膜、聚酰胺、陶瓷、不锈钢等
超滤(UF)	以压力为推动力, 机械筛分过程, 截留相对分子质量范围为 1 000~30 万, 滤除粒径 5~100 nm 的物质	非对称结构的多孔膜, 孔径 1~20 nm	卷式、中空纤维、管式、平板式	醋酸纤维素、聚砜、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚酰胺、陶瓷等
反渗透(RO)	以压力为推动力, 利用半透膜的选择透过性, 使溶剂透过膜和溶质分开, 即水中溶解盐类的脱除	主要以复合膜为主	卷式、板式、中空纤维式、管式	醋酸纤维素、聚砜、聚酰胺及其改性膜等
电渗析(ED)	以电位差为推动力, 利用阴、阳离子交换膜的选择透过性, 从溶液中脱除或富集电解质	异相、均相及阳膜阴膜的阳离子交换膜	板式、卷式	聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等的苯乙炔接枝聚合物
纳滤(NF)	以压力为推动力, 其膜截留相对分子质量为 200~1 000, 依靠溶解扩散 Donnan 效应, 可实现低分子有机物的脱盐纯化和高价离子的脱除	具有纳米级孔径的微孔结构、非对称膜和复合膜	卷式、管式、平板式	醋酸纤维素、聚砜和芳香族聚酰胺复合材料等

膜分离过程作为一门新型的分离、浓缩、提纯技术, 已成为解决当代能源、资源和环境污染的重要的

高新技术手段。膜分离技术已在海水淡化、纯水制备、液-液分离、浓缩、提纯、工业废水处理方面取得

(上接第 367 页)

- [5] 杨前锋. 抗氧添加剂在不同颗粒粒径聚丙烯粉料中添加剂性能差异的分析[J]. 福建分析测试, 2005, 14(1): 2140-2141.
- [6] 李冠波. 聚丙烯生产过程中产生细粉的原因分析[J]. 石油化工安全技术, 2001, 15(4): 27-28.
- [7] 马振利. 用于丙烯聚合的球形负载型 Ziegler-Natta 催化剂的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [8] 崔波, 张青瑞, 李亚宁, 等. 聚丙烯环管反应器的模拟与参数在反应器内的分布[J]. 化学工业与工程, 1996, 13(4): 1-8.
- [9] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下的万吨级聚丙烯环管反应器模型的建立[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(3): 395-397.

propylene polymerizations[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(13): 4043-4057.

- [11] 金栋, 燕丰. 聚丙烯现状及市场前景[J]. 化工技术经济, 2006, 24(2): 21-28.
- [12] 杨爱新. Spheripol 工艺 7 万 t/a 聚丙烯装置扩容为 10 万 t/a 的瓶颈的设计[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [13] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下的万吨级聚丙烯环管反应器模型的考核与分析[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(4): 534-537.
- [14] 张家铭. 钙质砂基本力学性质及颗粒破碎影响研究[D]. 武汉: 中国科学院武汉岩土力学研究所, 2004.
- [15] Hardin B O. Crushing of soil particles[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1985, 111(10): 1177-1192.

[10] Mattos Neto, A G, Pinto J C. Steady-state modeling of slurry and bulk