(11) Número de Publicação: **PT 1092059 E**

(51) Classificação Internacional:
D21C 11/00 (2006.01) ***D21C 11/04*** (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **1999.05.28**

(30) Prioridade(s): **1998.06.01 US 87779 P**
1999.01.28 US 238828

(43) Data de publicação do pedido: **2001.04.18**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.06.06**
051/2007

(73) Titular(es):
U.S. BORAX INC.
26877 TOUNREY ROAD VALENCIA, CA 91355-1847 **US**

(72) Inventor(es):
CHARLES M. BAIR **US**
ROBERT B. MCBROOM **US**
HONGHI N. TRAN **CA**

(74) Mandatário:
ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **AUTOCAUSTICAÇÃO PARCIAL DE LICORES ALCALINOS PARA PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE PASTA DE MADEIRA.**

(57) Resumo:
AUTOCAUSTICAÇÃO PARCIAL DE LICORES ALCALINOS PARA PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE PASTA DE MADEIRA.

RESUMO

"Autocausticação parcial de licores alcalinos para processos de formação de pasta de madeira"

É proporcionado um método para a utilização de boratos na recausticação de licores contendo alcalis, tais como os produzidos na formação de pasta química e semi-química e na oxidação e branqueamento de pasta de madeira. O hidróxido de sódio é regenerado a partir de fundidos contendo carbonato de sódio em tais processos de pasta pela autocausticação pela adição de quantidades limitadas de borato. A autocausticação pode ser realizada a razões molares de boro para carbonato inferiores a 2:1 e a razões molares de sódio para boro superiores a 3:1, resultando numa elevada eficiência da reacção. A autocausticação parcial utilizando borato também pode ser combinada com a recausticação convencional com cal para a regeneração de hidróxido de sódio a partir de fundidos contendo carbonato de sódio.

DESCRIÇÃO

"Autocausticação parcial de licores alcalinos para processos de formação de pasta de madeira"

Este invento refere-se à utilização de boratos na recausticação licores contendo alcalis, tais como são produzidos na formação de pasta química e semi-química e na oxidação e branqueamento de pasta de madeira, e mais particularmente à autocausticação parcial de tais licores pela adição de quantidades limitadas de borato. Também se refere a um processo para a completa recausticação de tais licores através de uma combinação de autocausticação parcial utilizando borato com a recausticação convencional com cal.

Antecedentes do invento

Existe uma variedade de processos que utiliza químicos baseados em alcalis tal como o hidróxido de sódio na formação de pasta, branqueamento ou oxidação de materiais de madeira. Estes processos incluem métodos químicos e semi-químicos para o fraccionamento de aparas de madeira, ou outros materiais de partida baseados em madeira, em fibra de madeira para a produção de papel, cartão e produtos similares baseados em celulose. Outros processos que utilizam esses químicos baseados em alcalis incluem a oxidação e branqueamento de pasta de madeira para produção de papel.

Num processo típico de formação de pasta de madeira baseado em químicos, tal como o processo kraft, as aparas de madeira são tratadas com uma solução aquosa de sobretudo hidróxido de sódio (soda cáustica) para separar a lenhina e outros constituintes orgânicos que unem as fibras de celulose entre si, de forma a que a madeira possa ser fraccionada em fibras individuais para várias utilizações, tal como a formação de papel. No processo kraft, esta solução contém também sulfureto de sódio. O hidróxido de sódio reage e combina-se quimicamente com a lenhina formando uma solução de base orgânica referida como licor negro ou licor esgotado. O licor negro é separado da fibra e queimado numa caldeira de recuperação para recuperar calor dos orgânicos. No processo de queima, o licor negro é convertido em fundido, uma fase

fundida em que o complexo orgânico de sódio foi convertido em carbonato de sódio. No processo kraft, também se forma sulfureto de sódio. Para regenerar o sódio para reutilização no processo de formação de pasta, o carbonato de sódio tem de ser reconvertido a hidróxido de sódio ou "recausticado". O fundido é tipicamente disperso com vapor à medida que é vertido numa solução aquosa, tal como licor branco diluído reciclado, efluente de lavagem ou água, em que se dissolve para formar uma solução de carbonato de sódio referida como licor verde devido ao aspecto verde escuro provocado pela presença de um resíduo insolúvel conhecido por escória. Em algumas operações, tal como no processo de soda, o fundido é arrefecido e solidificado antes da dissolução. O licor verde é enviado para um causticador onde o carbonato de sódio é convertido de novo em hidróxido de sódio, produzindo assim "licor branco" para reutilização no processo de formação de pasta de madeira. Este processo, conhecido como causticação, é conseguido pela reacção de carbonato de sódio com hidróxido de cálcio, também conhecido como cal apagada ou hidratada, no licor verde. No processo de regeneração de hidróxido de sódio, o hidróxido de cálcio é convertido em carbonato de cálcio, como um precipitado (também conhecido por lama de cal), o qual é depois convertido de volta a hidróxido de cálcio num circuito de recuperação de cal separado, também conhecido como ciclo de recuperação de cal, de modo que pode ser reutilizado novamente no causticador. No circuito de recuperação de cal, o carbonato de cálcio é queimado numa fornalha para remover o dióxido de carbono como um gás, convertendo o carbonato de cálcio em óxido de cálcio, o qual é depois hidratado com água no licor verde para reformar hidróxido de cálcio, que pode ser reutilizado no passo de causticação.

Um método de recausticação alternativo que não requer a utilização de cal e o associado processo de recuperação de cal foi desenvolvido nos anos 1970's por Jan Janson, um investigador na Finlândia (Patente U.S. N.º 4116759). Janson propôs que o carbonato de sódio no fundido podia ser causticado automaticamente ("autocausticado") na caldeira de recuperação através da adição de borato ao circuito de formação de pasta de madeira, eliminando assim a necessidade de uma subsequente recausticação por hidróxido de cálcio e o acompanhante circuito de recuperação de cal.

As reacções químicas propostas por Janson para o processo de autocausticação eram:

(1) Cozimento ou branqueamento (deslenhificação):

$$Na_2HBO_3LignOH \leftrightarrow LignONa + NaH_2BO_3$$

(2) Combustão:

$$2\ LignONa + x\ O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + y\ CO_2 + z\ H_2O$$

(3) Autocausticação:

$$2\ NaH_2BO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ Na_2HBO_3 + CO_2 + H_2O$$

Na autocausticação, o metaborato de sódio actua como um catalisador, porque irá reagir com carbonato de sódio no fundido para produzir um mais básico diborato de sódio e dióxido de carbono. Quando o diborato de sódio é dissolvido em água, é hidrolisado para regenerar hidróxido de sódio e o original metaborato de sódio, eliminando deste modo a necessidade de cal e forno de cal e ciclo de recuperação de cal associado.

Num típico processo kraft, o hidróxido de sódio é recuperado para reutilização no processo que utiliza os tradicionais métodos de recausticação com cal descritos acima. A autocausticação oferece vários benefícios potenciais em relação à recausticação com cal. Estes incluem a eliminação dos custos de capital associados com o circuito de recuperação de cal, redução de custos de energia pela eliminação da necessidade de queimar o carbonato de cálcio para libertar dióxido de carbono e a eliminação de outros custos de operação associados com o circuito de recuperação de cal. Alternativamente, em algumas operações, em que o sódio não está a ser recuperado e reutilizado no processo, a autocausticação oferece poupanças potenciais significativas devido à reduzida necessidade de químicos, dado que o borato não é gasto no processo, mas é ao invés retornado para o início do processo para reutilização junto com o hidróxido de sódio regenerado. Contudo, Janson divulga na patente ‘759 que é essencial manter a razão molar de sódio para boro menor ou

igual a 2 (Na/B≤2) para assegurar uma completa causticação.

Ensaios em grande escala (Janson, Jan e Bengt Arhippainen, "Mill Scale Development of the Borate-Based Kraft Pulping Process", International Conference on Recovery of Pulping Chemicals, Vancouver, British Columbia, Canada, Setembro 22-25, 1981) foram conduzidos no início dos anos 1980's para investigar a aplicabilidade comercial da autocausticação usando borato. Contudo, foram encontradas dificuldades de operação e o processo nunca foi adoptado numa base comercial. Tais dificuldades são em grande parte relacionadas com alterações nas propriedades físicas do licor negro devido à presença de níveis elevados de borato, tais como grandes aumentos no teor de sólidos dissolvidos e na viscosidade, conduzindo a dificuldades com a pulverização e tamanho das gotículas na caldeira de recuperação, reduzida velocidade de evaporação e o transporte do licor do digestor para a caldeira de recuperação. De igual modo, uma redução na capacidade calorífica do licor negro pode requerer a adição de combustível suplementar na caldeira de recuperação.

Apesar dos benefícios potenciais oferecidos pela autocausticação, esta não foi adoptada comercialmente face aos problemas associados com o processo. É um objecto deste invento proporcionar um processo de causticação melhorado, que proporcione alguns dos significativos benefícios da autocausticação, enquanto são minimizadas as dificuldades a ela associadas.

Descrição do invento

De acordo com o presente invento é proporcionado um método para regenerar hidróxido de sódio num processo de formação de pasta de madeira, método que compreende:

a) autocausticar parcialmente um fundido contendo carbonato de sódio por reacção com borato, utilizando uma razão molar de sódio para boro de pelo menos 3:1, produzindo-se assim uma porção que reagiu e uma porção que não reagiu do referido fundido;
b) dissolver o referido fundido parcialmente autocausticado em solução aquosa, regenerando assim hidróxido de sódio

a partir da referida porção que reagiu e formando carbonato de sódio dissolvido a partir da referida porção que não reagiu do referido fundido; e

c) reagir o referido carbonato de sódio dissolvido com cal, regenerando assim hidróxido de sódio adicional.

Preferivelmente, o borato utilizado de acordo com o invento é um composto inorgânico de borato, preferivelmente ácido bórico, óxido bórico ou borato de sódio. Os boratos de sódio preferidos são metaborato de sódio, tetraborato de sódio ou um seu composto hidratado, mais preferivelmente tetraborato de sódio penta-hidratado.

A autocausticação de acordo com o invento é realizada adequadamente a uma razão molar de boro para carbonato inferior a cerca de 2:1 e a uma razão molar de sódio para boro superior a cerca de 3:1. A razão molar de boro para carbonato preferivelmente está na gama de 0,01:1 a 1:1, mais preferivelmente de 0,02:1 a 0,8:1 e muito preferivelmente de 0,05:1 a 0,4:1. A razão molar de sódio para boro está preferivelmente na gama de 4:1 a 400:1, mais preferivelmente de 5:1 a 200:1, muito preferivelmente de 10:1 a 100:1.

O referido borato é adequadamente introduzido no método do invento por adição a um licor do processo, seleccionado entre licor verde e licor negro.

O método de acordo com o invento é adequadamente utilizado quando o processo de formação de pasta de madeira é um processo de branqueamento de pasta de madeira ou um processo kraft.

Uma concretização particular de acordo com o invento compreende:

a) autocausticar parcialmente um fundido contendo carbonato de sódio por reacção com borato, produzindo assim um fundido parcialmente autocausticado contendo borato, que inclui uma porção que reagiu e uma porção que não reagiu;
b) dissolver em soluções aquosas o referido fundido parcialmente autocausticado contendo borato, incluindo

as referidas suas porções que reagiram e não reagiram para formar um licor contendo borato, regenerando assim hidróxido de sódio e formando carbonato de sódio dissolvido a partir das referidas porções que reagiram e não reagiram, respectivamente, no referido licor contendo borato; e

c) introduzir cal no referido licor contendo borato de modo a reagir o referido carbonato de sódio dissolvido com a referida cal, regenerando assim hidróxido de sódio adicional a partir do referido licor contendo borato.

O invento compreende ainda uma composição de licor aquoso parcialmente causticado adequada para utilização num processo de formação de pasta de madeira de acordo com o invento, compreendendo carbonato de sódio, hidróxido de sódio, borato de sódio, cal, carbonato de cálcio e água, e possuindo uma razão molar de boro para carbonato inferior a cerca de 2:1, preferivelmente na gama de 0,01:1 a 1:1, e uma razão molar de sódio para boro superior a cerca de 3:1, preferivelmente na gama de 4:1 a 400:1.

De acordo com uma concretização, o invento proporciona um método melhorado para causticar um fundido contendo carbonato de sódio resultante da combustão de licores negros, em que uma quantidade limitada de borato é adicionada de tal forma que apenas uma porção do carbonato de sódio é autocausticada. O método deste invento proporciona uma reduzida carga morta de borato no circuito, resultando em melhoradas condições operatórias da caldeira de recuperação, tais como viscosidades do licor negro reduzidas e eficiências da reacção mais elevadas, comparadas com uma autocaustificação completa a razões de sódio para boro superiores. Este invento proporciona ainda um método para recaustificação de fundidos contendo carbonato de sódio, em que é utilizada uma autocaustificação parcial, em combinação com recaustificação com cal para conseguir uma conversão melhorada de carbonato de sódio de volta a hidróxido de sódio sob hidratação do fundido e recaustificação com cal.

O método de acordo com o invento pode ser utilizado para causticar um fundido contendo carbonato de sódio a razões molares de sódio para boro superiores a 3:1, em que a

quantidade de borato utilizada é inferior ao requisito estequiométrico para uma autocausticação completa de todos os carbonatos alcalinos presentes no licor negro. Verificou-se que a reacção de autocausticação pode prosseguir com eficiências inesperadamente elevadas sob estas condições. Além disso, foi observado que este processo de autocausticação parcial ocorre a uma velocidade que excede a eficiência 100% estequiométrica a baixos níveis de adição de borato, com base nas reacções de autocausticação propostas na patente '579.

De acordo com as reacções propostas por Janson, duas moles de boro são consumidas por mole de carbonato de sódio recuperado, como se mostra na anterior equação (3). A níveis de adição de boro equivalentes a cerca de 52% dos requisitos estequiométricos para uma autocausticação completa de carbonato de sódio, e a uma razão molar de sódio para boro de cerca de 2,9:1, as eficiências reaccionais observadas foram em média de cerca de 86%. Contudo, em testes a baixos níveis de adição de borato, equivalentes a 5% e 10% dos requisitos para a autocausticação completa, a conversão de carbonato de sódio para hidróxido de sódio foi determinada como sendo de 9-17% e 15-17%, respectivamente, o que está significativamente acima da eficiência reaccional 100% teórica. As razões molares de sódio para boro nestes testes foram cerca de 20:1 e 11:1, respectivamente. Isto sugere que sob estas condições de baixa adição de borato e elevadas razões molares de sódio para boro, a reacção de autocausticação pode conduzir à formação de uma composição de borato diferente da que foi proposta na patente '579. Em particular, crê-se que o produto da reacção seja Na_3BO_3 (triborato de sódio), em vez do Na_2HBO_3 (diborato de sódio, também escrito como $Na_4B_2O_3$) que foi proposto por Janson. Como resultado, é conseguido um nível mais elevado de autocausticação para um dado nível de borato utilizado.

Uma autocausticação parcial pode ocorrer em alguma extensão tanto na fase de gás como no fundido. A reacção entre borato e carbonato de sódio pode ocorrer a temperaturas tão baixas quanto cerca de 600°C e pode ser realizada a temperaturas até pelo menos 925°C. As temperaturas na fornalha inferior de uma caldeira de recuperação, em que se espera que ocorra uma autocausticação parcial, podem variar

desde tão baixas quanto cerca de 700 a 850°C em porções do fundido até tão elevadas quanto 1100-1200°C na fase de gás ou leito de carvão. Assim, uma ampla gama de temperaturas em que a autocausticação parcial pode ser realizada está entre cerca de 600° e cerca de 1200°C. Tipicamente, a reacção de autocausticação parcial ocorrerá automaticamente na caldeira de recuperação após a combustão do licor negro baseado em orgânicos. A reacção de combustão que conduz à formação de carbonato de sódio é mostrada na anterior equação (2). Para conseguir a máxima eficiência reaccional, o método deste invento requer que a razão molar de boro (B) para carbonato (CO_3) no fundido, produzido a partir da combustão do licor negro, seja mantida abaixo de 2:1, o requisito estequiométrico para a autocausticação completa de acordo com a anterior equação (3). Preferivelmente, a razão molar de boro para carbonato está na gama de cerca de 0,01:1 a 1:1, mais preferivelmente na gama de cerca de 0,02:1 a 0,8:1, e muito preferivelmente na gama de cerca de 0,05:1 to 0,4:1. Além disso, a razão molar de sódio para boro deveria ser superior a 3:1, preferivelmente na gama de cerca de 4:1 a 400:1, mais preferivelmente na gama de cerca de 5:1 a 200:1, e muito preferivelmente na gama de cerca de 10:1 a 100:1. Sob estas condições, verificou-se que a eficiência da reacção de autocausticação parcial aumenta com o aumento da razão de sódio para boro. Contudo, razões molares de boro para carbonato muito baixas, tais como inferiores a cerca de 0,01:1, e razões molares de sódio para boro muito elevadas, tais como acima de cerca de 400:1, requerem níveis de adição de borato muito baixos, de modo que seria conseguida uma autocausticação mínima de carbonato de sódio, apesar da elevada eficiência da reacção.

Os requisitos de borato para autocausticação parcial podem ser proporcionados numa variedade de formas de borato inorgânicas, incluindo ácido bórico, óxido bórico e boratos de sódio tais como tetraborato de sódio e metaborato de sódio e as suas várias formas hidratadas. O modo preferido para adicionar o borato ao processo consiste em o misturar no licor esgotado (negro) ou no licor verde. Parece que um factor importante na promoção da reacção de autocausticação a elevadas razões molares de sódio para boro consiste em evitar o excesso de hidróxido de sódio na mistura reaccional antes

da reacção, para evitar a conversão prematura dos reagentes de borato em produtos da reacção de autocaustificação. Contudo, a presença de tais níveis de hidróxido de sódio antes da recaustificação não seria de esperar nas operações normais de formação de pasta de madeira.

Outra concretização do presente invento é a recaustificação de um fundido contendo carbonato de sódio através de passos de caustificação sucessivos, incluindo autocaustificação parcial de carbonato de sódio, seguida de um passo de caustificação com cal em que carbonato de sódio adicional é convertido de volta a hidróxido de sódio. Uma tal abordagem irá evitar ou minimizar muitos dos problemas associados com a total autocaustificação, tais como elevados sólidos dissolvidos, elevada viscosidade e baixa capacidade calorífica do licor negro, ao evitar a necessidade de elevados níveis de borato no licor recirculante, enquanto se proporcionam muitos dos benefícios da autocaustificação. Irá reduzir as necessidades energéticas do circuito de recuperação de cal ou reduzir o consumo de cal em instalações que não recuperam cal. Como tal, o processo irá proporcionar uma melhorada capacidade de operação em instalações que estão limitadas pela capacidade produtiva de um circuito existente de recuperação de cal. O processo de recaustificação completo começa com autocaustificação parcial de um fundido contendo carbonato de sódio com borato, tal como numa caldeira de recuperação como descrito acima, produzindo-se assim uma porção do fundido que reagiu e uma porção que não reagiu. Após a autocaustificação parcial, o fundido é dissolvido em água ou licor aquoso para formar uma solução aquosa referida como licor verde, regenerando assim hidróxido de sódio a partir da porção do fundido que reagiu e dissolvendo o carbonato de sódio residual a partir da porção que não reagiu. A cal, na forma de óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio, é adicionada ao licor verde, contendo o carbonato de sódio residual. A cal converte o carbonato de sódio dissolvido em hidróxido de sódio e no processo a cal é convertida a carbonato de cálcio. A resultante lama de carbonato de cálcio pode depois ser enviada para um circuito convencional de recuperação de cal para conversão de volta a óxido de cálcio, se desejado. A solução contendo hidróxido de sódio, que é agora referida como licor branco, está pronta para ser reutilizada no processo de deslenhificação ou

circuito de formação de pasta relacionado.

Exemplos

Os Exemplos seguintes ilustram o método deste invento.

Exemplo 1

Quantidades variáveis de metaborato de sódio di-hidratado, $NaBO_2.2H_2O$, reagiram com amostras de 5 gramas de carbonato de sódio a 850°C para simular autocausticação. Foram testados quatro níveis diferentes de metaborato de sódio (ver Tabela 1). As quantidades de metaborato de sódio utilizadas foram 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 gramas. Foi também ensaiada uma repetição do nível de 5,0 g. Estas misturas corresponderam a 5%, 10%, 26% e 52% de autocausticação, respectivamente, com base na estequiometria proposta por Janson (equação 3). As razões molares de sódio para boro foram de 20, 10,6, 4,8 e 2,9, respectivamente.

Tabela 1

CONDIÇÕES DE PARTIDA				
Experiência	g de Na_2CO_3	g de $NaBO_2 \cdot 2H_2O$	Razão molar Na/B	% teórica de autocausticação
1	5,0	0,5	20	5
2	5,0	1,0	10,6	10
3	5,0	2,5	4,8	26
4	5,0	5,0	2,9	52
5	5,0	5,0	2,9	52

As amostras de metaborato de sódio foram aquecidas cada uma em cadinhos de platina tarados a cerca de 200°C durante cerca de uma hora para remover a maior parte de água de cristalização. Depois, as amostras de 5 gramas de carbonato de sódio (anidro) foram adicionadas a cada cadinho, e a temperatura da fornalha foi aumentada para 850°C. A fornalha foi mantida a 850°C durante 30 minutos, e depois as amostras foram retiradas para um exsicador cheio com azoto para minimizar a exposição ao dióxido de carbono na atmosfera. As amostras foram analisadas quanto a carbonato e hidróxido de

modo a determinar a extensão da reacção.

Tabela 2

RESULTADOS				
	% de autocausticação baseada em:		% de eficiência baseada em:	
Experiência	% CO_3^{2-}	% OH^-	% CO_3^{2-}	% OH^-
1	17	9	340	180
2	17	15	170	150
3	31	31	119	119
4	47	53	90	102
5	45	50	87	98

Os resultados (Tabela 2) mostraram que o nível de carbonato foi diminuído e o teor de hidróxido aumentou como função da quantidade de borato adicionada, indicando que uma reacção tivera lugar, mesmo a elevadas razões molares de sódio para boro. De facto, foi observado que a eficiência da reacção aumentou, substancialmente excedendo 100%, à medida que as razões molares de sódio para boro aumentaram. Os dados sugerem que a reacção sob estas condições pode conduzir à formação de Na_3BO_3 (triborato de sódio), uma composição de borato diferente da que foi proposta por Janson. O benefício para uma instalação seria que menos borato seria requerido para uma dada quantidade de cáustico regenerado, reduzindo assim os custos químicos assim como a elevada quantidade de carga morta de $NaBO_2$ que tem de ser transportada através do circuito de formação de pasta/recuperação química.

Exemplo 2

Amostras de cinco gramas de licor negro foram combinadas com quantidades variáveis de tetraborato de sódio ($Na_2B_4O_7$) e aquecidas a 850°C durante 30 minutos. Foi estimado que a combustão de licor negro iria produzir 280 gramas de Na_2CO_3 por quilograma de licor negro húmido. O requisito estequiométrico de tetraborato de sódio seria portanto de 106 gramas de $Na_2B_4O_7$ por kg de licor negro húmido, com base nas seguintes reacções assumidas:

$$Na_2B_4O_7 + 5\ Na_2CO_3 \rightarrow 4\ Na_3BO_3 + 5\ CO_2$$

$$4\ Na_3BO_3 + 5\ H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7 + 10\ NaOH$$

As quantidades de borato utilizadas corresponderam a 12, 19 e 48% de autocaustication (parcial), 100% de autocaustication (completa) e 201% de autocaustication (o dobro do requisito estequiométrico assumido). Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

Experiência	Razão molar Na/B	% teórica de autocaust.	% real de autocaust. baseada em:		% de eficiência baseada em:	
			OH	CO_3	OH	CO_3
1	21	12	12	41	106	351
2	14	19	22	48	115	256
3	5,7	48	36	53	76	110
4	3	100	59	74	58	73
5	1,7	201	80	96	40	48

Como no Exemplo 1, estes resultados mostram que a autocaustication parcial é exequível e que a reacção ocorre mesmo a razões de sódio para boro superiores a 3:1, e pode ser realizada com maior eficiência sob estas condições.

Existe a indesejável possibilidade de, se a cal e o borato reagem na etapa de recaustication com cal, se poderem formar boratos de cálcio insolúveis e precipitarem na solução, sendo assim removidos da solução juntamente com a lama de carbonato de cálcio. Isto resultaria em perdas indesejáveis de borato e poderia conduzir a problemas na operação do forno de cal. Para enfrentar este problema, foram realizados diversos testes para determinar se o borato de cálcio se poderia formar durante a recaustication com cal num licor verde de processo kraft simulado. Os resultados mostraram que quase todo o borato reporta ao filtrado e que o que foi encontrado com os sólidos estava provavelmente presente como licor aderente. Não há prova que se formaram boratos de cálcio sob as condições da recaustication com cal.

Embora as descrições aqui se refiram grandemente ao processo de recuperação química da caustificação tal como aplicado no processo kraft, o método deste invento também é aplicável a outros processos baseados em alcalis tais como outras formas de formação de pasta de madeira químicos e semi-químicos e processos que geralmente requerem a utilização de hidróxido de sódio na formação de pasta, branqueamento ou oxidação de materiais baseados em celulose. Em conformidade, podem ser efectuadas várias modificações e alterações do invento e, desde que tais variações incorporem o espírito deste invento, pretende-se que sejam incluídas dentro do âmbito das reivindicações em anexo.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Método para regeneração hidróxido de sódio num processo de formação de pasta de madeira, método que compreende:

a) autocausticar parcialmente um fundido contendo carbonato de sódio por reacção com borato, utilizando uma razão molar de sódio para boro de pelo menos 3:1, produzindo assim uma porção do referido fundido que reagiu e uma porção que não reagiu;
b) dissolver em soluções aquosas o referido fundido parcialmente autocausticado, regenerando assim hidróxido de sódio a partir da referida porção de fundido que reagiu, e formando carbonato de sódio dissolvido a partir da referida porção de fundido que não reagiu; e
c) reagir o referido carbonato de sódio dissolvido com cal, regenerando assim hidróxido de sódio adicional.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o referido borato é um composto de borato inorgânico, preferivelmente ácido bórico, óxido bórico ou borato de sódio.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, em que o referido composto de boro inorgânico é um borato de sódio, preferivelmente metaborato de sódio, tetraborato de sódio ou um seu composto hidratado, mais preferivelmente tetraborato de sódio penta-hidratado.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 to 3, em que a referida autocausticação é realizada a uma razão molar de boro para carbonato inferior a cerca de 2:1 e a uma razão molar de sódio para boro superior a cerca de 3:1.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, em que a razão molar de boro para carbonato está na gama de 0,01:1 a 1:1, preferivelmente de 0,02:1 a 0,8:1 e mais preferivelmente de 0,05:1 a 0,4:1.

6. Método de acordo com a reivindicação 4 ou 5, em que a razão molar de sódio para boro está na gama de 4:1 a 400:1, preferivelmente de 5:1 a 200:1, mais preferivelmente de 10:1

a 100:1.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o referido borato é introduzido no referido processo pela adição a um licor do processo, seleccionado entre licor verde e licor negro.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o referido processo de formação de pasta de madeira é um processo de branqueamento de pasta de madeira ou um processo kraft.

9. Composição de licor aquoso parcialmente causticado adequado para utilização num processo de formação de pasta de madeira de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, que compreende carbonato de sódio, hidróxido de sódio, borato de sódio, cal, carbonato de cálcio e água, e possuindo uma razão molar de boro para carbonato inferior a cerca de 2:1, preferivelmente na gama de 0,01:1 a 1:1, e uma razão molar de sódio para boro superior a cerca de 3:1, preferivelmente na gama de 4:1 a 400:1.

Lisboa,