



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 379 423**

⑯ Número de solicitud: **201150014**

⑮ Int. Cl.:

C01D 15/08 (2006.01)

B01D 15/36 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑯ Fecha de presentación: **01.03.2010**

⑯ Solicitante/s: **OUTOTEC OYJ**
Riihitontuntie, 7
02200 Espoo, FI

⑯ Prioridad: **11.03.2009 FI 20090090**

⑯ Inventor/es: **Tiihonen, Marika**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2012**

⑯ Agente/Representante:
García-Cabrerozo y del Santo, Pedro María

⑯ Título: **Método para purificar bicarbonato de litio.**

⑯ Resumen:

Método para purificar bicarbonato de litio. La invención se refiere a un método para purificar bicarbonato de litio impuro mediante una resina de intercambio de cationes. Además de la purificación de la solución mediante el intercambio de iones, las etapas del tratamiento incluyen la regeneración de metales de impureza enlazados a la resina. La regeneración consiste en el lavado de la resina con agua, la elución con solución ácida, el lavado con agua, la neutralización con solución alcalina y el lavado con agua. Es característico del método que la neutralización se realice con solución de hidróxido de sodio.

DESCRIPCIÓN

Método para purificar bicarbonato de litio.

5 **Campo de la invención**

La invención está relacionada con un método para purificar una solución de bicarbonato de litio mediante el uso de intercambio de iones. La purificación de la solución de bicarbonato de litio forma un subproceso en la fabricación de productos químicos puros de litio.

10

Antecedentes de la invención

Los minerales que contienen litio son en su mayoría espodumeno, petalita y lepidolita. También puede encontrarse litio en el hipolimnion de lagos de agua salada, pero la proporción de litio con respecto al magnesio que se encuentra en el mismo es decisiva para su producción industrial. De igual manera, también se encuentra litio en el agua de mar. Los mayores usuarios de litio en el presente son la industria de vidrios y cerámicos, y la industria de acumuladores y baterías. La importancia de la última industria mencionada se encuentra en constante avance, debido a que los acumuladores de litio tienen un papel significativo, por ejemplo, en el desarrollo de los coches eléctricos. Una parte 15 del litio se usa como carbonato de litio o constituye, al menos, un producto comercial intermedio.

20 En la recuperación de litio se concentra mineral de litio, después de lo cual el procesamiento del concentrado comprende normalmente un cambio en la estructura cristalina a una temperatura elevada, la lixiviación a presión, el tratamiento de dióxido de carbono y la filtración y purificación del bicarbonato de litio LiHCO_3 que se genera. La purificación se puede producir ya sea en base al principio de extracción de líquido-líquido, o mediante el intercambio 25 de iones. La Publicación de Patente de Estados Unidos 6.048.507 describe un método en el que la purificación de bicarbonato de litio se produce mediante el tratamiento de dióxido de carbono e intercambio de iones. El fin del intercambio de iones es retirar los iones divalentes de metal, tales como iones de calcio, magnesio, hierro y aluminio, de una solución que contiene litio. Después de esto, se cristaliza el bicarbonato de litio puro, de manera que se genera 30 carbonato de litio puro Li_2CO_3 .

35 El intercambio de iones se realiza típicamente con resinas selectivas de intercambio de catión, en las que el grupo de intercambio de iones es, por ejemplo, ácido iminodiacético (IDA) o ácido aminofosfónico (APA). Las resinas involucradas las fabrica, por ejemplo, Rohm & Haas con el nombre comercial Amberlite IRC 748 (IDA) y Amberlite 40 IRC 747 (APA). Las resinas son selectivas para los iones multivalentes de metal, y se usan para la retirada de calcio y magnesio, etc., de una solución concentrada NaCl -sal en la industria del cloro-álcaldi. Los grupos de intercambio de 45 iones de la resina son ácidos orgánicos débiles. Las resinas son especialmente selectivas para los iones de metal pesado (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}).

40 En el proceso de columna, la solución que se ha de purificar se hace fluir a través de la columna, y la solución purificada se recoge de la solución que sale de la columna. Cuando la resina no puede producir más una solución pura, los metales enlazados a la resina se eluyen con una solución ácida, y la resina se convierte a la forma ácida. Tiene que usarse un exceso de ácido en relación con los grupos de intercambio de iones. En su forma ácida, el grupo de intercambio de iones no está disociado en solución acuosa, y es incapaz de enlazar 45 iones de metal; consecuentemente debe neutralizarse con antelación al ciclo de purificación siguiente.

50 Las resinas selectivas de intercambio de cationes se usan generalmente en la recuperación de metales, por ejemplo, de soluciones de aguas residuales y baños químicos, y los metales que han de recuperarse son normalmente los metales pesados mencionados anteriormente, tales como cobre, níquel y plomo. En este caso, la regeneración de resinas, generalmente, tiene lugar de acuerdo con la siguiente secuencia:

Lavado	agua.
Elución	solución ácida (por ejemplo, HCl , H_2SO_4 , 1-2 mol/l).
Lavado	agua.
Neutralización	solución alcalina (por ejemplo, NaOH , 1 mol/l).
Lavado	agua.

60 Los lavados con agua desplazan la solución previa de la columna de resina entre las etapas ácida y alcalina.

65 La Publicación de Patente de Estados Unidos 6.048.507 describe la purificación de una solución de bicarbonato de litio mediante el intercambio de iones, en la que las impurezas metálicas, particularmente las divalentes, se enlazan a la resina usada. Cuando la resina está saturada, por ejemplo, con respecto al calcio, se regenera. La regeneración consiste en primer lugar en lavar con agua y, posteriormente, aplicar un tratamiento con ácido clorhídrico para retirar los iones

de calcio de la resina. Cuando los iones de calcio y otros iones de metal se han retirado de la resina, se lava de nuevo con agua. La solución de hidróxido de litio se usa para la regeneración con un álcali antes del ciclo de purificación siguiente. Tanto la solución de hidróxido de litio como la solución de ácido clorhídrico usadas se pueden utilizar de acuerdo con lo expresado en la patente un número de veces antes de que necesiten ser reemplazadas.

5

Objeto de la invención

En los métodos de acuerdo con la técnica anterior, se pierde una cantidad considerable de litio en los productos químicos de regeneración. Además, el hidróxido de litio y el ácido clorhídrico son reactivos costosos. En particular, la mayor parte (estimada en una cantidad mayor al 95%) del hidróxido de litio usado en la regeneración de la resina de intercambio de iones se transfiere a la solución de ácido clorhídrico impura. Como se ha mencionado anteriormente, la solución de ácido clorhídrico se puede reciclar en elución, y el ácido también se puede regenerar mediante electrodialisis. Sin embargo, los métodos y materiales del equipamiento de regeneración en las aplicaciones de ácido clorhídrico son generalmente costosos. El objeto de la invención que se desarrolla en este momento es lograr un método más rentable en comparación con el anterior para la purificación de bicarbonato de litio.

Sumario de la invención

- 20 Se podrán apreciar las características esenciales de la invención en las reivindicaciones adjuntas.
- La invención está relacionada con un método para purificar bicarbonato de litio impuro mediante una resina de intercambio de cationes en una columna. Además de la purificación de solución mediante intercambio de iones, las 25 etapas del tratamiento incluyen la regeneración de metales de impureza enlazados a la resina. La regeneración consiste en el lavado de la resina con agua, la elución con solución ácida, el lavado con agua, la neutralización con solución alcalina y el lavado con agua. Es característico del método que se realice la neutralización con solución de hidróxido de sodio.
- 30 De acuerdo con una realización del método, la elución se realiza con solución de ácido sulfúrico.
- De acuerdo con otra realización del método, la elución se realiza con solución de ácido clorhídrico.
- 35 En una realización del método, la concentración de la solución de hidróxido de sodio usada para la neutralización es 0,5-2 mol/l.
- En una realización del método, la concentración de la solución ácida usada para la elución es 0,5-2 mol/l.

- 40 De acuerdo con una realización típica del método, la primera fracción de solución en la etapa de purificación de la solución que se realiza después de la neutralización con hidróxido de sodio se separa en primer lugar y luego se vuelve a colocar en la columna al final de la etapa, antes de la regeneración, en la que el sodio de la solución que ha de colocarse desplaza al menos una parte del litio enlazado a la resina. El volumen de la primera fracción es, preferentemente, del tamaño aproximado de dos lechos de resina.

45

Descripción detallada de la invención

- 50 La purificación de la solución de bicarbonato de litio se realiza mediante intercambio de iones como un proceso de columna. El método ha explotado particularmente la secuencia de selectividad de las resinas: $\text{Li}^* < \text{Na}^* << \text{iones multivalentes de metal} < \text{H}^+$. En el método de acuerdo con la invención, el hidróxido de sodio se usa como el álcali en la neutralización de resina, en lugar de la solución de hidróxido de litio, es decir, la resina se encuentra inicialmente en forma de sodio. Las impurezas metálicas (por ejemplo, Fe, Ca, Mg, Al) de la solución LiHCO_3 se enlazan a la resina. Justo al comienzo del ciclo de intercambio de iones, la resina en forma de sodio y la solución concentrada de litio buscan un equilibrio, con lo que una gota en el contenido de Li y un aumento en el contenido de Na ocurren en la 55 solución del producto.

- 55 La primera fracción que contiene NaHCO_3 se toma por separado de la solución que sale de la columna. Esta fracción tiene un tamaño de aproximadamente el volumen de dos lechos de resina. Después de esto, la solución de producto se obtiene de la columna, en la que el contenido de litio y sodio se mantiene durante el intercambio de iones casi al nivel de suministro. Después de suministrar la solución de proceso, antes de la regeneración real, la fracción rica en NaHCO_3 recogida al comienzo del ensayo se vuelve a hacer pasar por la columna. De esta manera, el sodio desplaza la mayor parte del litio enlazado a la resina, y hay un alto contenido de litio en la solución que sale de la columna. Esta solución puede unirse a un proceso, más fácilmente al suministro de intercambio de iones. En el método de acuerdo con la invención, las pérdidas de litio del intercambio de iones se reducen considerablemente, en 60 comparación con el método descrito en la técnica anterior, en el que la resina se neutraliza a la forma de litio. Después de la etapa de intercambio de iones real, la resina pasa a la regeneración, en la que la primera etapa es la elución de metales con solución ácida.

La ventaja del método ahora desarrollado es que cuando se desgasta la resina o se llena de metales de impureza, la mayor parte de la misma permanece todavía en la forma original neutralizada, es decir, en forma de sodio de acuerdo con esta invención. La resina nunca puede llenarse de impurezas. Cuando la resina entra en la etapa de elución, todos los metales enlazados a la misma, incluyendo Li/Na, se liberan y terminan en el ácido, y su separación del ácido requiere de un método de separación relativamente costoso. La fracción que se encuentra en el ácido termina siendo consecuentemente para desechar o difícil de utilizar, es decir, con el fin de recuperar sodio o litio, es necesaria, por ejemplo la electrodialisis. De acuerdo con el método ahora desarrollado, la resina que entra en la elución contiene, consecuentemente, solamente sodio además de las impurezas que han de eliminarse; no contiene litio. Cuando se descarga el ácido como deshecho, solamente el sodio relativamente barato se retira del proceso con el ácido, y no el litio, que es costoso.

La elución de metales de la resina se realiza con solución ácida, mediante la cual, de acuerdo con el método, es ventajoso usar solución de ácido sulfúrico con una concentración de aproximadamente 0,5-2 mol/l, preferentemente 1 mol/l, en lugar de ácido clorhídrico. En el método de acuerdo con el técnica anterior, la elución se realiza con ácido clorhídrico aparentemente porque previene la precipitación de calcio como yeso. Sin embargo, en los ensayos realizados, se encontró que los metales de impureza estaban distribuidos de manera uniforme en la masa de la resina, de tal manera que no se observó la precipitación de calcio en la resina como yeso, al menos si la cantidad de calcio era menor a 10 mg/l. Se encontró que todo el calcio se había retirado de la resina en elución. Es posible neutralizar el ácido sulfúrico que se uso en forma ventajosa mediante piedra caliza, con la que los otros metales de impureza también se precipitan en el sedimento de yeso. El uso de ácido sulfúrico como el ácido es más simple que el uso de ácido clorhídrico, debido a que el equipamiento usado no necesita ser de un material especial, como en el caso del uso de ácido clorhídrico. Después de la elución, la resina se lava con agua y se neutraliza con una solución de hidróxido de sodio de 0,5-2 mol/l, preferentemente 1 mol/l, a la forma de sodio con antelación al ciclo de purificación siguiente.

Si la solución que ha de purificarse contiene una gran cantidad de calcio, también es posible usar una solución de ácido clorhídrico para la elución.

El carbonato de litio se produce a partir de la solución purificada mediante cristalización; en otras palabras, mediante el calentamiento de la solución a una temperatura de 70-90°C, tras lo cual el dióxido de carbono se libera y el producto de carbonato de litio se cristaliza.

El precipitado se filtra y se seca. Con el objeto de disminuir el contenido de sodio del producto y eliminar las otras impurezas solubles en agua, el precipitado se lava con agua caliente y se filtra nuevamente.

El método para purificar solución de bicarbonato de litio descrita anteriormente se puede utilizar como parte de una producción de carbonato de litio a partir de materia prima de origen mineral, tal como el espodumeno. También es aplicable para el proceso de purificación de carbonato de litio impuro. El carbonato de litio extremadamente puro, >99,9%, se puede fabricar mediante el método, y se puede purificar adicionalmente y convertir en otros productos químicos puros de litio (por ejemplo, LiCl, LiF).

En los ensayos realizados, se encontró que cuando se fabrica carbonato de litio a partir de concentrado de espodumeno de la manera de acuerdo con la invención, las impurezas del producto estaban, por ejemplo, en el nivel de: Pb < 1 ppm, Mg y Fe < 5 ppm, S < 10 ppm y Ca < 20 ppm, así como también Al 12 ppm y Na 57 ppm. El carbonato de litio, que tiene un contenido de >99,9%, es un producto comercial o de calidad para baterías.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para purificar bicarbonato de litio impuro mediante una resina de intercambio de cationes en una columna, mediante el cual, además de la purificación de la solución mediante el intercambio de iones, las etapas del tratamiento incluyen la retirada de los metales de impureza enlazados a la resina, que comprende el lavado de la resina con agua, la elución con solución ácida, el lavado con agua, la neutralización con solución alcalina y el lavado con agua **caracterizado** por que la neutralización se realiza con solución de hidróxido de sodio, y la primera fracción de solución en la etapa de purificación de solución que se realiza después de la neutralización con solución de hidróxido de sodio se separa en primer lugar y luego se redirige a la columna al final de la etapa, antes de la regeneración, en la que el sodio de la solución que se suministra desplaza al menos parte del litio enlazado a la resina.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que la elución se realiza con solución de ácido sulfúrico.
- 15 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que la elución se realiza con solución de ácido clorhídrico.
- 20 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que la concentración de la solución de hidróxido de sodio usada para la neutralización es de 0,5-2 mol/l.
- 25 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que la concentración de la solución ácida usada para la elución es de 0,5-2 mol/l.
- 30 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que el volumen de la primera fracción tiene un tamaño de aproximadamente dos lechos de resina.

30

35

40

45

50

55

60

65



②1 N.º solicitud: 201150014

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 01.03.2010

③2 Fecha de prioridad: 11-03-2009

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WEN-TAO et al. "Removal of calcium and magnesium from LiHCO ₃ solutions for preparation of high-purity by ion-exchange resin" Desalination 09.10.2009 [online] Vol. 249 páginas 729-735; apartado 2.	1-17
A	WO 9929624 A1 (LIMTECH et al.) 17.06.1999, resumen; página 13, líneas 3-9; reivindicaciones 1,6,14,19.	1-7
A	US 64592832 B1 (FRIEDRICH HOLGER et al.) 15.07.2003, resumen; columna 2, líneas 13- 57; reivindicación 1.	1-7
A	RU 2243157 C2 ((NSCH-R) NOVOS CHEM CONCENTRATES STOCK CHEM) 27.12.2004, Resumen de la base de datos EPODOC [en línea] [recuperado el 26.03.2012].	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 27.03.2012	Examinador V. Balmaseda Valencia	Página 1/4
--	-------------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01D15/08 (2006.01)**B01D15/36** (2006.01)**C22B26/12** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01D, B01D, C22B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.03.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-7
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-7
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WEN-TAO et al. Desalination 09.10.2009 [online] Vol. 249 páginas 729-735; apartado 2.	
D02	WO 9929624 A1 (LIMTECH et al.)	17.06.1999
D03	US 64592832 B1 (FRIEDRICH HOLGER et al.)	15.07.2003
D04	RU 2243157 C2 ((NSCH-R) NOVOS CHEM CONCENTRATES STOCK CHEM)	27.12.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un método para purificar bicarbonato de litio impuro mediante una resina de intercambio de cationes en una columna.

El documento D01 describe un método de obtención de carbonato de litio de alta pureza a partir de la eliminación de las impurezas de calcio y magnesio en bicarbonato de litio mediante una resina de intercambio iónico (resina comercial nombre Amberlite IRC747). Dicho método comprende el lavado de la resina con HCl (1M), LiOH (1M) y n-hexano sucesivamente. A continuación, el lavado con agua desionizada, la elución con LiCl (1M), de nuevo, el lavado con agua y, finalmente, el secado de la resina a 333K (apartado 2).

El documento D02 describe la purificación de bicarbonato de litio mediante el uso de una resina de intercambio iónico que comprende el lavado de la resina con agua, a continuación un tratamiento con ácido clorhídrico, de nuevo un lavado con agua y la regeneración de la misma con una solución de hidróxido de litio. La solución de hidróxido de litio es fácilmente recicitable (resumen; página 13, líneas 3-9; reivindicaciones 1,6,14,19).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de sales de litio de alta pureza que comprende la purificación de una solución acuosa de bicarbonato de litio mediante el tratamiento con una resina de intercambio iónico a una temperatura comprendida entre 20°C-40°C y una presión superatmósferica para conseguir mayores concentraciones de bicarbonato de litio (resumen, columna 2, líneas 13-57, reivindicación 1).

El documento D04 describe un método de preparación de bicarbonato de litio de alta pureza que comprende la purificación de una solución de bicarbonato sódico sobre una resina de intercambio iónico (resumen).

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 1-7 y los documentos D01-D04 radica en que ninguno de dichos documentos un procedimiento de purificación de bicarbonato de litio mediante intercambio iónico que comprenda la elución con una solución de ácido sulfúrico, el lavado con agua y la neutralización con una solución de hidróxido de sodio que se separa en primer lugar y luego se redirige a la columna final de la etapa, antes de la regeneración de la resina. De este modo, se reducen las pérdidas de litio.

Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados,

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones 1-7 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.).