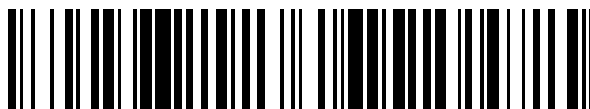


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 740**

51 Int. Cl.:

C01D 15/08	(2006.01) C25B 1/02	(2006.01)
C01B 25/10	(2006.01) C25B 3/00	(2006.01)
C01D 15/04	(2006.01)	
C01D 15/02	(2006.01)	
C01B 25/45	(2006.01)	
C01B 25/30	(2006.01)	
C07F 1/02	(2006.01)	
C01B 11/18	(2006.01)	
C01B 35/06	(2006.01)	
C07F 5/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011** **E 11707259 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014** **EP 2536663**

54 Título: **Proceso para la preparación de carbonato de litio de alta pureza**

30 Prioridad:

17.02.2010 US 305213 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.07.2014

73 Titular/es:

SIMBOL, INC. (100.0%)
6920 Koll Cener Pkwy
Pleasanton CA 94566, US

72 Inventor/es:

HARRISON, STEPHEN y
BLANCHET, ROBERT

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 475 740 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de carbonato de litio de alta pureza.

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La presente invención se refiere de forma general al ámbito de la preparación de carbonato de litio de alta pureza:

10

Descripción de la técnica relacionada

El carbonato de litio (Li_2CO_3) suele producirse comercialmente a partir de dos fuentes: (1) la extracción a partir de fuentes minerales de pegmatita tales como espodumena, litiofilita o lepidolita, que pueden obtenerse mediante minería tradicional; y (2) extracción a partir de salmueras con contenido de litio, como las que se encuentran en el Salar de Atacama en Chile, Silver Peak Nevada, Salar de Uyuni en Bolivia o el Salar del Hombre Muerto en Argentina. Existen fuentes de salmuera alternativas, tales como salmueras geotérmicas, de pozos petrolíferos (Smackover) y salmueras hidrotérmicas residuales. Sin embargo, tales salmueras no han sido explotadas comercialmente hasta ahora.

15

Existen diversas aplicaciones comerciales para el carbonato de litio, entre las que se incluyen: uso como aditivo en la fundición de aluminio (electrolisis de sal fundida); esmaltes y vidrios; para controlar trastornos bipolares (utilizado en sus formas más puras); y en la producción de cristales de grado electrónico de niobato de litio, tantalita y fluoruro. El carbonato de litio de alta pureza es necesario para la fabricación de diversos materiales en las baterías de iones de litio, tales como los materiales del cátodo y las sales electrolíticas, así como en baterías secundarias más avanzadas que requieren metal de litio de alta pureza.

20

En el caso de las baterías de iones de litio, el carbonato de litio purificado puede ser necesario para la fabricación del cátodo, así como en los materiales activos para cátodos tales como, sin limitarse a ellos, óxido de cobalto de litio, óxido de manganeso de litio o fosfato de hierro-litio, así como óxidos metálicos mixtos tales como óxido de cobalto-níquel-manganeso de litio.

25

Actualmente existen varios procesos para extraer el litio de salmueras con alto contenido de cloruro de litio u otros líquidos que contengan litio; sin embargo, ninguno de los métodos actualmente empleados está indicado para la producción de carbonato de litio que contenga niveles bajos de magnesio y calcio, lo cual limita la posibilidad de usar el carbonato de litio como producto de litio de grado batería sin someterlo previamente a una purificación adicional. De manera similar, los métodos para la extracción de carbonato de litio a partir de fuentes minerales, tales como espodumena o mineral silicato de aluminio y litio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), producen materiales sin la pureza suficiente para utilizarse en baterías. La pureza del material resultante de la aplicación de estos procesos no es suficiente para la producción de metal de litio de grado batería ni de carbonato de litio de grado farmacéutico. Por consiguiente, existe la necesidad de un método para la extracción de litio a partir de salmueras que contengan litio y para producir sales de litio tales como cloruro y carbonato con la pureza suficiente para producir metal de litio de alta pureza.

30

35

US 2006/0115396 describe métodos y aparatos para la producción de carbonato de litio con bajo contenido en sodio y cloruro de litio a partir de una salmuera concentrada hasta obtener un porcentaje aproximado del 6,0 % en peso de litio.

40

WO 99/29624 describe procesos para preparar carbonato de litio de alta pureza que pueda utilizarse en aplicaciones farmacéuticas, cristales de litio de grado electrónico o para preparar metal de litio de grado batería.

DE 198 09 420 A1 describe un método para producir una sal de litio de alta pureza a partir de carbonato de litio.

RU 2 243 157 C2 describe un método para preparar carbonato de litio de alta pureza, que comprende la preparación de bicarbonato de litio mediante la reacción de solución acuosa de carbonato de litio con dióxido de carbono.

45

GB 2 190 668 A describe un proceso para eliminar el boro de carbonato de litio.

Resumen de la invención

De conformidad con la presente invención, se da a conocer un método para producir carbonato de litio de alta pureza, que comprende los pasos de:

50

hacer reaccionar con CO_2 una primera solución acuosa que comprende un Li_2CO_3 de grado técnico para formar una segunda solución acuosa que comprende LiHCO_3 disuelto;

separar el CO_2 que no ha reaccionado y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa utilizando un separador de gas-líquido-sólido para obtener una tercera solución acuosa, introduciendo la tercera solución acuosa en un equipo de ósmosis inversa para concentrar el Li_2CO_3 , en donde es posible utilizar el equipo de ósmosis inversa para eliminar el CO_2 de la solución y provocar la precipitación del Li_2CO_3 ;

- 5 eliminar impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo la tercera solución acuosa en contacto con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y precipitando Li_2CO_3 de la cuarta solución acuosa, en donde el Li_2CO_3 tiene una pureza aproximada de como mínimo el 99,99 %.

Preferentemente, los compuestos insolubles separados de la segunda solución acuosa son reciclados en la primera solución acuosa.

- 10 Ventajosamente, el método comprende además el paso de precalentar la tercera solución acuosa a una temperatura aproximada de 50°C antes de precipitar el Li_2CO_3 .

Descripción breve de los dibujos

- 15 Las características novedosas de la invención se describen en las reivindicaciones adjuntas. A fin de que las características, las ventajas y los objetos de la invención, así como otras que se pondrán de manifiesto, puedan ser comprendidas con mayor detalle, se ofrece una descripción más concreta de la invención que se ha resumido brevemente con anterioridad, tomando como referencia su realización ilustrada en los dibujos adjuntos, los cuales forman parte de esta especificación. Nótese, no obstante, que los dibujos ilustran únicamente una realización de la invención, y por consiguiente no deben considerarse como limitadores del alcance de la invención, toda vez que esta
- 20 podría aplicarse a otras realizaciones igualmente efectivas.

FIG. 1 es una ilustración esquemática de una realización de la presente invención.

FIG. 2 es una ilustración esquemática de una realización de la presente invención.

FIG. 3 es una sección transversal de un ejemplo de reactor para la producción de bicarbonato de litio.

FIG. 4 es una ilustración esquemática de un método para la regeneración de resina.

- 25 FIG. 5 es una ilustración esquemática de un método para la regeneración del cartucho.

FIG. 6 es un gráfico que muestra la variación de la concentración de hidróxido de litio durante cuatro series experimentales.

FIG. 7 es un gráfico que muestra el voltaje de la celda durante el funcionamiento de la celda de electrolisis para convertir LiCl en LiOH .

- 30 FIG. 8 es un gráfico que muestra la reducción de la eficiencia de la corriente observada con diferentes concentraciones de salida de LiOH .

FIG. 9 es un gráfico que muestra el consumo de energía para la producción de LiOH con diferentes concentraciones de salida de LiOH .

- 35 FIG. 10 es un gráfico que muestra cómo el pH de la solución de LiOH se mantiene más o menos constante hasta que todo el hidróxido de litio se convierte en carbonato de litio. El descenso brusco del pH está asociado a la formación de bicarbonato de litio y a la compleción de la reacción de carbonatación.

Descripción detallada

DEFINICIONES. Tal como se entienden en el presente documento, los siguientes términos tienen el significado establecido a continuación:

- 40 El término «litio de alta pureza» o «litio altamente puro» se refiere a litio con una pureza superior al 99,9 %.

El término «litio de pureza ultra-alta» se refiere a litio con una pureza superior al 99,999 %.

Tal como se entiende en el presente documento, el término «una concentración de carbonato de litio total» incluye tanto carbonato de litio disuelto (Li_2CO_3) como bicarbonato de litio (LiHCO_3).

- 45 Tal como se entiende en el presente documento, el término «licor pobre» se refiere a la solución de filtrado procedente de la recuperación de carbonato de litio, que presenta una concentración total de carbonato de litio de

entre aproximadamente el 0,5 % en peso y aproximadamente el 0,15 % en peso, dependiendo del modo operativo (calentamiento, enfriamiento y caudal), de las condiciones operativas y de los parámetros de diseño del sistema.

- 5 Tal como se entiende en el presente documento, el término «licor rico» se refiere a la solución procedente del reactor de carbonatación que presenta una concentración total típica de carbonato de litio situada normalmente entre aproximadamente el 4,0 y el 5,0 % en peso, típicamente de aproximadamente el 4,4 % en peso, dependiendo del modo operativo (por ejemplo, calentamiento, enfriamiento, caudal), de las condiciones operativas y de los parámetros de diseño del sistema.

Preparación de carbonato de litio de alta pureza

- 10 En el presente documento se describen a grandes rasgos métodos para la producción de carbonato de litio de alta pureza (Li_2CO_3). El proceso incluye el paso de hacer reaccionar una solución acuosa que contiene Li_2CO_3 de grado técnico (por ejemplo el Li_2CO_3 que puede adquirirse de un proveedor químico, por ejemplo Chemetal, FMC, SQM u otros proveedores similares) con dióxido de carbono (CO_2) a temperaturas situadas por encima del punto de congelación de la solución, por regla general de entre aproximadamente -5°C y 45°C , más particularmente en torno a la temperatura ambiental, para producir una solución acuosa que contiene bicarbonato de litio (LiHCO_3) y carbonato de litio (Li_2CO_3) disueltos. El paso de poner en contacto el carbonato de litio con dióxido de carbono debe realizarse preferentemente a la temperatura más baja posible. En ciertas realizaciones, se utiliza la temperatura más baja posible sin aplicar energía externa para obtener una temperatura alterada, por ejemplo a temperatura ambiental. Alternativamente, puede tratarse con dióxido de carbono una solución mineralizante lixiviable que contiene litio a una temperatura de entre aproximadamente -5°C y 45°C , a fin de obtener de forma similar una solución que contenga tanto bicarbonato de litio como carbonato de litio. Tales soluciones de bicarbonato de litio/carbonato de litio pueden utilizarse en los métodos descritos en el presente documento. A menudo se hace referencia a esta solución como la solución rica, y puede, por ejemplo, tener una concentración de compuestos de litio de hasta aproximadamente 45 g/L, presentando típicamente una concentración de cómo mínimo aproximadamente 35 g/L a una temperatura de aproximadamente 45°C . La reacción puede llevarse a cabo en un único reactor, pero es preferible realizarse en dos reactores agitados dispuestos en secuencia, o en series de reactores, incluyendo opcionalmente un sistema de refrigeración para mantener la temperatura de reacción a una temperatura situada por encima del punto de congelación de la solución, preferentemente en torno a 20°C . La mezcla procedente del último reactor puede alimentarse a un tanque de separación, donde pueden separarse entre sí el carbonato de litio no disuelto, las impurezas sólidas, la solución que contiene bicarbonato de litio y el dióxido de carbono. Pueden utilizarse reactores de tanque agitado para preparar la mezcla, pero también pueden utilizarse otros reactores para la puesta en contacto de gas-líquido-sólido. El sólido puede reciclarse preferentemente al primer reactor de carbonatación u opcionalmente a un segundo reactor de carbonatación, si está presente, donde pueden recuperarse los gases y reciclarse de vuelta al reactor de carbonatación. En realizaciones en las que se utilice más de un reactor de carbonatación, el dióxido de carbono recuperado puede reciclarse a uno o varios reactores de carbonatación. A continuación se puede alimentar el flujo de líquido a un sistema de filtración que puede configurarse para eliminar cualquier impureza insoluble que pudiera estar presente, como por ejemplo sílice, hierro, magnesio, calcio y compuestos similares. En ciertas realizaciones, la filtración puede utilizar una serie de filtros diseñados para eliminar progresivamente partículas más finas, como por ejemplo filtros diseñados para eliminar partículas con diámetros de $10\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $0,2\ \mu\text{m}$, $0,3\ \mu\text{m}$, o en una realización alternativa, se puede emplear un sistema de microfiltración capaz de evitar que el hierro coloidal (III) entre en contacto con el medio de intercambio iónico durante el paso subsiguiente. Un sistema de microfiltración de este tipo puede ser tangencial (también conocido como microfiltración por flujo colateral) o perpendicular (también conocido como microfiltración por flujo a través).

- 45 El paso de filtración va seguido por el uso de una resina de intercambio iónico selectivo divalente, para adsorber iones divalentes o trivalentes solubles, tales como magnesio, calcio, hierro y similares, mediante intercambio iónico selectivo u otros métodos similares. Tras la eliminación de los iones divalentes o trivalentes solubles mediante intercambio iónico selectivo, la temperatura de la solución puede elevarse extrayendo total o parcialmente el CO_2 para precipitar Li_2CO_3 puro en una segunda zona y preferentemente devolviendo como mínimo una parte de la solución a la zona de reacción de carbonatación (elementos 40, 45 y 50 en la FIG. 1) por motivos de economía. Esto puede conseguirse, por ejemplo, creando un vacío y burbujeando a través de la solución un gas inerte como por ejemplo nitrógeno, aire, argón o similar. El dióxido de carbono puede recuperarse y reciclarse al paso de carbonatación. Permanecen en solución impurezas por cationes monovalente indeseables presentes, y aproximadamente el 85 % de la solución puede reciclarse de vuelta al paso de dispersión de carbonato de litio al principio del proceso, y la solución no reciclada se recupera para su uso en la regeneración del medio de intercambio iónico. Durante el paso de filtración del proceso, se puede recuperar carbonato de litio utilizando métodos apropiados, tales como filtración rotatoria, filtración por banda o similar. A continuación, el carbonato de litio sólido recuperado puede someterse a lavado, por ejemplo lavado a contracorriente, y puede incluir zonas de filtración separadas para la recuperación del filtrado (licor pobre) y las soluciones de lavado. Aproximadamente el 15 % de la

solución de lavado puede retirarse y combinarse con la solución de carbonato de litio reciclada y alimentada de vuelta al paso de dispersión inicial del carbonato de litio.

La resina de intercambio iónico captura principalmente iones divalentes, tales como calcio y magnesio; sin embargo, la resina de intercambio iónico también puede capturar otros iones divalentes que estén presentes. El paso final de la filtración incluye un sistema de filtración selectiva de hierro (III), capaz de evitar que el hierro (III) entre en contacto con el medio de intercambio iónico. Esto es significativo porque si se elimina el hierro (III) antes de que entre en contacto con la resina de intercambio iónico y sea capturado por esta, resulta difícil separarlo de la resina de intercambio iónico utilizando métodos estándar de regeneración de resinas de intercambio iónico. Una vez agotada la capacidad de la resina de intercambio iónico, se puede pasar la solución a una segunda columna de intercambio iónico para continuar la filtración de la solución y la captura de iones divalentes.

Pureza del carbonato de litio

En ciertas realizaciones, se puede controlar la pureza del carbonato de litio mediante la proporción entre reciclaje y sangrado del licor pobre (esto es, la cantidad de filtrado procedente de la separación de carbonato de litio que se retira). En ciertas realizaciones, el licor pobre puede tener una concentración de carbonato de litio de aproximadamente 15 g/L. Dado que la proporción de purga varía entre el 100 % y el 0 %, la cantidad de cationes monovalentes solubles y algunos aniones aumenta en la solución reciclada. Por consiguiente, aumentando las proporciones de purga se puede obtener una mayor pureza del producto de carbonato de litio. Por ejemplo, se ha observado que, con una proporción de purga de aproximadamente el 15 %, se puede obtener carbonato de litio con una pureza del 99,999 %. De modo similar, una proporción de purga inferior a aproximadamente el 5 % resulta habitualmente en la producción de carbonato de litio con una pureza del 99,9 %, suficiente para la producción de carbonato de litio de grado electroquímico/batería. Además, el grado de lavado influye en gran medida en la pureza del producto de carbonato de litio y en su pureza final. Se pueden aplicar diferentes proporciones de lavado al caudal de producto para obtener distintos grados de pureza del producto.

El funcionamiento del sistema de intercambio iónico está fuertemente influido por la velocidad del flujo de solución rica a través del intercambio iónico, y variando la velocidad del flujo de solución rica se puede obtener carbonato de litio con distintos grados de pureza.

En ciertas realizaciones, la granulometría y la morfología del carbonato de litio pueden regularse incrementando el grado de agitación y el tiempo de permanencia en el tanque de precipitación. Tal como se entiende en el presente documento, el término granulometría se refiere generalmente al tamaño de las partículas y morfología se refiere generalmente a la forma de los compuestos de carbonato de litio. En general, es necesaria la agitación suficiente para garantizar que las partículas insolubles queden suspendidas en solución, si bien una agitación excesiva puede, en ciertas realizaciones, resultar en una disminución del tamaño promedio de las partículas. Puede lograrse un incremento de la agitación aumentando las velocidades de recirculación. Alternativamente, también puede incrementarse añadiendo un agitador mecánico al tanque de precipitación. En ciertas realizaciones, se puede aumentar o reducir el tiempo de permanencia mediante el volumen de líquido contenido en el tanque o bien alterando la velocidad de flujo. En ciertas realizaciones, el tanque puede tener un tamaño fijo; sin embargo, se puede utilizar la cantidad o la tasa de adición de líquido al tanque para controlar el tiempo de permanencia de los líquidos, controlando así indirectamente la granulometría de las partículas de carbonato de litio y, en menor medida, la morfología de las partículas de carbonato de litio. Además, en ciertas realizaciones, la morfología del carbonato de litio puede modificarse mediante la adición de diversos iones metálicos a la mezcla para alterar el crecimiento de los cristales. En ciertas realizaciones, las partículas de carbonato de litio pueden tener un diámetro medio inferior a aproximadamente 100 µm, alternativamente inferior a aproximadamente 50 µm, alternativamente inferior a aproximadamente 10 µm.

El proceso anteriormente descrito no elimina el fosfato o el borato del producto de carbonato de litio, puesto que tanto los fosfatos como los boratos se precipitan habitualmente con carbonato de litio. Por consiguiente, se prevé que en ciertas realizaciones sea posible eliminar fosfatos y boratos del licor rico de bicarbonato de litio haciendo pasar el licor por un medio adsorbente de fosfato como por ejemplo alúmina, o bien utilizando un medio de intercambio iónico como por ejemplo AMBERLITE™ IRA743 o alternativamente mediante extracción con disolventes.

El contenido inicial de sulfato en el carbonato de litio de grado técnico obtenido a partir de salmueras suele ser de aproximadamente 100 ppm. En ciertas realizaciones, la concentración de sulfato en carbonato de litio de alta pureza puede reducirse en un único paso a tan solo 10 ppm, presuponiendo una proporción de reciclaje de licor pobre de aproximadamente el 85 %. La concentración de sulfato en el carbonato de litio puede reducirse adicionalmente mediante el reciclaje adicional del carbonato de litio a lo largo de todo el proceso. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, un flujo de producto de carbonato de litio que ha pasado dos veces por el proceso anteriormente descrito puede tener una concentración de sulfato inferior a aproximadamente 1 ppm.

En ciertas realizaciones, un método alternativo para reducir la concentración de sulfato consiste en incrementar la proporción de purga a entre el 50 y el 100 %, en lugar del proceso más óptimo de entre el 10 y el 35 %.

Filtración de carbonato de litio

- 5 El carbonato de litio puede filtrarse mediante un filtro de banda a una temperatura de entre aproximadamente 90 °C y 100 °C, alternativamente de entre aproximadamente 92 °C y 95 °C, sobre un filtro con un distribuidor especialmente diseñado. La torta de filtración puede lavarse a contracorriente para garantizar que el carbonato de litio más puro entre en contacto con agua desionizada fresca. El agua de lavado se recupera y puede usarse para lavar el carbonato de litio de menor pureza. Esta agua puede utilizarse para lavar múltiples veces el carbonato de litio a fin de
- 10 minimizar la disolución de carbonato de litio en el agua. El paso de reciclaje del agua puede ser particularmente importante en caso de escasez de agua pura. El lavado final del carbonato de litio sólido se realiza con agua desionizada caliente, que puede suministrarse mediante una o varias toberas pulverizadoras, a una temperatura de entre aproximadamente 80 °C y 95 °C, alternativamente a una temperatura de aproximadamente 90 °C. En ciertas realizaciones, se ha determinado que lavar el producto de carbonato de litio con agua a temperaturas superiores a
- 15 aproximadamente 95 °C resulta en la evaporación del agua y el lavado es inefectivo. En ciertas realizaciones, el primer lavado se completa en un modo de reciclaje y el agua de lavado procedente del lavado final se añade al sistema de reciclaje del agua de lavado, posibilitando así el uso de un volumen de agua mucho mayor pero sin consumirlo. Como consecuencia del reciclaje del agua de lavado, se produce una purga del agua de lavado, y una parte del agua de lavado puede añadirse al reciclaje de licor pobre al tanque de dispersión de carbonato de litio. En
- 20 ciertas realizaciones, la primera agua de lavado se pone en contacto con el sólido de carbonato de litio a entre 50 y 90 °C.

Una ruta directa para producir carbonato de litio de alta pureza

- 25 Se da a conocer un proceso para producir solución de cloruro de litio de alta pureza que contiene un porcentaje aproximado de litio de hasta el 1 % en peso. En ciertas realizaciones, la solución que contiene cloruro de litio puede ser una salmuera geotérmica, otra solución de salmuera u otra solución que contenga cloruro. El primer paso del proceso incluye el tratamiento de la solución de cloruro de litio para ajustar el pH a entre aproximadamente 8 y 12, alternativamente entre aproximadamente 10 y 12, alternativamente entre aproximadamente 10 y 11 con una base, como por ejemplo cal, hidróxido de sodio, amoníaco o similar) para precipitar sales de calcio, manganeso o cinc. A continuación se trata opcionalmente la solución con una solución de carbonato de sodio o con un licor pobre obtenido
- 30 de la purga de la solución de licor pobre. A continuación se alimenta la solución de cloruro de litio a un equipo de intercambio iónico que puede utilizarse para eliminar trazas de iones divalentes (habitualmente en el orden de partes por millardo, o ppb), y posteriormente a una columna secundaria que puede utilizarse para eliminar cualquier compuesto de borato presente. A continuación se concentra el cloruro de litio mediante evaporación o mediante una combinación de ósmosis inversa y evaporación térmica (incluida la evaporación natural desde un estanque de evaporación), para producir una solución de cloruro de litio altamente concentrada, con una concentración de cloruro de litio de hasta aproximadamente el 42 % en peso (la concentración exacta depende de la temperatura). Durante el
- 35 proceso, la concentración de cloruro de sodio en la solución puede reducirse desde más de 10 000 ppm hasta menos de 1000 ppm.

- 40 A continuación, la solución de cloruro de litio resultante, preferentemente con una concentración de LiCl inferior a 1000 ppm, puede hacerse reaccionar a baja temperatura con una mezcla gaseosa de amoníaco y dióxido de carbono para producir carbonato de litio de alta pureza. A continuación se puede incrementar la temperatura de la solución para desgasificar la solución, generando así gases de amoníaco y de ácido clorhídrico. Se separan estos gases utilizando métodos conocidos o mediante membranas.

Se describe un método para producir compuestos de litio de alta pureza, que incluye los siguientes pasos:

- 45 (1) alimentar un flujo de cloruro de litio purificado con una concentración aproximada de cloruro de litio del 40 % en peso a un electrolizador equipado con una membrana o un separador para prevenir la migración de cationes tales como sodio, litio y potasio y de aniones tales como cloruro en dirección al electrodo negativo;
- (2) aplicar una densidad de corriente de hasta aproximadamente 8000 A/m² al electrolizador, donde se genera cloro en el ánodo y se genera hidrógeno en el cátodo, y en el compartimento del cátodo se produce una solución que
- 50 incluye hidróxido de litio (presentando la solución de hidróxido de litio una concentración aproximada del 4 % en peso);
- (3) enfriar la solución de hidróxido de litio y alimentar la solución, junto con dióxido de carbono, a un reactor de carbonatación en el que el hidróxido de litio se convierte directamente en bicarbonato de litio;
- 55

(4) separar la solución que contiene bicarbonato de litio del gas y/o de cualquier sólido de carbonato de litio formado;

5 (5) filtrar la solución de bicarbonato de litio para eliminar las trazas de impurezas, tales como por ejemplo hierro, sílice, magnesio, manganeso, calcio y estroncio;

(6) opcionalmente, haciendo pasar la solución a través de una columna de intercambio iónico para eliminar iones divalentes que pudieran estar presentes; y

10 (7) alimentar la solución a un reactor de precipitación donde se calienta la solución a una temperatura de hasta aproximadamente 95 °C para precipitar carbonato de litio de alta pureza.

En ciertas realizaciones, se puede reciclar como mínimo una parte de la solución filtrada de vuelta al compartimento del cátodo del electrolizador.

15 Método para preparar productos químicos de alta pureza para baterías

Con el carbonato de litio de alta pureza obtenido mediante cualquiera de los métodos anteriormente descritos, se pueden obtener productos químicos de alta pureza haciendo reaccionar este carbonato de litio de alta pureza con sustancias químicas específicas. Como se ha explicado anteriormente, «carbonato de litio de alta pureza» se refiere a cualquier carbonato de litio que posea una pureza de aproximadamente el 99,9 % como mínimo. Entre los ejemplos de reacciones se incluyen los siguientes:

(1) hacer reaccionar carbonato de litio de alta pureza con HF para producir solución de fluoruro de litio, seguido de una reacción con PF_5 para producir LiPF_6 ;

25 (2) hacer reaccionar carbonato de litio de alta pureza con gas HF en un reactor de lecho fluidizado para producir LiF de alta pureza y seco;

(3) hacer reaccionar Li_2CO_3 de alta pureza con MnO_2 electrolítico para producir LiMnO_2 de alta pureza;

(4) hacer reaccionar carbonato de litio de alta pureza con óxido de cobalto (CoO_2) para producir óxido de cobalto de litio de alta pureza;

30 (5) hacer reaccionar carbonato de litio de alta pureza con fosfato férrico para producir fosfato de hierro-litio;

(6) hacer reaccionar carbonato de litio de alta pureza con ácido fosfórico para producir precursores de batería, tales como LiH_2PO_4 , que a su vez pueden hacerse reaccionar con óxidos de hierro para obtener polvos de cátodo de fosfato de hierro-litio;

35 (7) hacer reaccionar carbonato de litio de alta pureza dispersado en agua desionizada con ácido clorhídrico gaseoso para obtener cloruro de litio de pureza ultra-alta;

(8) un proceso para producir sales electrolíticas de alta pureza: (a) triflato, (b) perclorato, (c) LiASF_6 , (d) LiBF_4 , y cualquier otra, y (e) bis(oxalato) borato de litio;

40 (9) producción de hidróxido de litio de alta pureza: (a) electrolisis de solución de bicarbonato de litio, dispersando carbonato de litio de alta pureza en agua y haciéndolo reaccionar con dióxido de carbono (b) la electrolisis de solución de cloruro de litio de alta pureza producido haciendo reaccionar carbonato de litio de alta pureza y ácido clorhídrico, y (c) la electrolisis de solución de sulfato de litio producido a partir de carbonato de litio de alta pureza y ácido sulfúrico para producir solución de hidróxido de litio de alta pureza.

45 En ciertas realizaciones, la preparación de hidróxido de litio de alta pureza incluye alimentar un haluro de litio a una celda electroquímica en la que el hidróxido de litio de alta pureza se produce mediante electrolisis, produciéndose al mismo tiempo gas de cloro e hidrógeno.

En otras realizaciones, se alimenta una sal de litio, por ejemplo bicarbonato de litio o nitrato de litio, a una celda electroquímica en la que se electroliza en agua para producir hidróxido de litio de alta pureza, gas de hidrógeno y H_2CO_3 o bien HNO_3 , respectivamente.

50 Alternativamente, se puede alimentar sulfato de litio a una celda electroquímica y electrolizarlo en agua para producir hidróxido de litio de alta pureza, H_2SO_4 y gas de hidrógeno.

En una realización, se hace reaccionar Li_2CO_3 de alta pureza con HF para producir dos moles de fluoruro de litio de alta pureza y dióxido de carbono. A continuación, se hace reaccionar el fluoruro de litio de alta pureza con PF_5 para obtener un producto LiPF_6 de alta pureza.

En otra realización, se hace reaccionar Li_2CO_3 de alta pureza con 2 equivalentes molares de HBF_4 para producir 2 moles de LiBF_4 de alta pureza, así como CO_2 y agua.

En una realización alternativa, se hace reaccionar Li_2CO_3 de alta pureza con 2 equivalentes molares de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ para producir dos moles de $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ de alta pureza, así como CO_2 y H_2O .

- 5 En una realización alternativa, se hace reaccionar Li_2CO_3 de alta pureza con 2 equivalentes molares de HClO_4 para producir dos moles de LiClO_4 , así como dióxido de carbono y agua.

Regeneración de la resina de intercambio iónico

Se dan a conocer métodos para la regeneración de la resina de intercambio iónico.

- 10 Tal como se entiende en el presente documento, el término «resina» se refiere a una matriz de poliestireno reticulada con divinilbenzeno (DVB) sustituido por grupos activos débilmente ácidos de ácido aminofosfónico o imidoacético conocidos por varios nombres comerciales, tales como Amberlite® IRC-746/747/748, Purolite® S 930, Purolite® S 940, Purolite® S 950, LEWATIT® TP-260, IONAC® SR-5 y similares.

Una realización de un método 400 de regeneración de la resina de intercambio iónico, mostrado en la FIG. 4, es la siguiente:

- 15 (1) desplazar la solución rica de la resina en el paso 400 poniéndola en contacto con agua desionizada a un caudal reducido para evitar la mezcla;
 (2) opcionalmente, eliminar sólidos y la resina rota (estos son recuperados mediante filtración en la salida de la columna) mediante un retrolavado de fluidización de resina con agua 410 (esto es, aproximadamente 1,5 volúmenes de lecho en un flujo inverso);
 20 (3) eliminar iones divalentes de la resina tratándolos con ácido en el paso 420, por ejemplo añadiendo ácido clorhídrico diluido (esto es, a una concentración inferior al 10 %);
 (4) empapar la columna con ácido en el paso 430 durante un periodo de aproximadamente 30 minutos;
 (5) enjuagar la resina en el paso 440 con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 5, a fin de desplazar y diluir el ácido de la columna;
 25 (6) opcionalmente, tratar la columna con base para reactivar la resina en el paso 450 añadiendo a la columna NaOH diluido;
 (7) enjuagar la columna en el paso 460 con licor pobre para desplazar y diluir el NaOH de la columna;
 (8) la alimentación puede devolverse para la carga con la solución de licor rico en el paso 470 mediante un flujo descendente;
 30 (9) combinar las soluciones de enjuague y reciclar las soluciones mediante ósmosis inversa para su reutilización; y
 (10) opcionalmente, se pueden reciclar las soluciones de lavado de los pasos (3) y (5).

Se da a conocer el siguiente método:

- 35 (1) desplazar la solución rica de la resina añadiendo agua desionizada a un caudal reducido;
 (2) opcionalmente, eliminar de la resina mediante un retrolavado los sólidos desplazados y la resina rota;
 (3) tratar la columna con ácido para eliminar iones divalentes añadiendo ácido clorhídrico diluido (p. ej. HCl con una concentración inferior a aproximadamente el 10 %);
 40 (4) lavar la resina hasta alcanzar un pH aproximado de 5, a fin de desplazar y diluir el ácido de la columna;
 (5) regenerar el medio de intercambio iónico poniéndolo en contacto con la purga de licor pobre (con una concentración de hasta aproximadamente 14 g/L de carbonato de litio y bicarbonato de litio);
 (6) enjuagar la resina con agua desionizada para desplazar y diluir la columna;
 (7) opcionalmente, pueden combinarse las soluciones de enjuague y reciclarse mediante ósmosis inversa para su reutilización; y
 45 (8) opcionalmente, se pueden reciclar las soluciones de los pasos (3) y (5).

Reciclaje de microfiltros

- 50 Los microfiltros son caros y con frecuencia quedan obstruidos por impurezas. Por consiguiente, es necesario reciclarlos. Se han desarrollado varios métodos para el reciclaje de filtros: los métodos de reciclaje preferidos consisten en utilizar ácido cítrico para disolver el hierro, lo cual permite reciclar el filtro selectivo de hierro. También pueden utilizarse otros compuestos para lograr este mismo resultado, tales como EDTA de sodio. No obstante, es más efectivo utilizar una solución ácida fuerte, como por ejemplo ácido nítrico (soluciones con una concentración de aproximadamente el 1 al 10 %) para reciclar el filtro. A continuación, para prevenir la contaminación, se enjuagan
 55 meticulosamente los filtros antes de utilizarlos de nuevo.

EJEMPLOS

Ejemplo n.º 1 - Producción de carbonato de litio

En referencia a la FIG. 1 y la FIG. 2, 40 es la dispersión; 45 es el primer reactor, 50 es el segundo reactor, 55 es el tanque de CO₂, 60 es el tanque de separación de gas/sólido/líquido (desgasificador), 65 es las bolsas de filtro, 70 es los cartuchos de filtro, 75 es las columnas de resina, 80 es el precipitador, 85 es el filtro de fieltro, 90 es el secador, 1 es el flujo de carbonato impuro, 2 es el flujo de alimentación del primer reactor, 3 es la línea de alimentación de CO₂ del primer reactor de carbonatación, 4 es la línea de alimentación de CO₂ del segundo reactor de carbonatación, 5 es el flujo de alimentación del segundo reactor, 6 es el flujo de transferencia al decantador, 7 es el flujo de retorno de carbonato al primer reactor, 8 es el primer reciclaje de dióxido de carbono, 9 es el flujo de bicarbonato que se alimenta a bolsas de filtro de filtración basta (tales como las bolsas de filtración de líquido suministradas por Eaton-GAF), 10 es el flujo de bicarbonato que se alimenta a filtros de cartucho de filtración fina (tales como los filtros de cartucho Aervent de grado de esterilización suministrados por Millipore), 11 es el flujo de bicarbonato que se alimenta a la resina, 14 es el bicarbonato al precipitador, 15 es el flujo de recirculación del intercambiador, 16 es un flujo mixto que incluye el flujo de recirculación más el flujo bicarbonato que se alimenta al precipitador, 17 es el flujo de evaporación de CO₂, 18 es la línea de retorno de CO₂ al tanque 55, 19 es el flujo de carbonato (que puede incluir carbonato, bicarbonato o una combinación de ambos) alimentado al filtro, 20 es el flujo de carbonato alimentado al secador, 21 es el licor pobre reciclado a la dispersión, 22 es el agua de lavado reciclada que se recicla a la dispersión, y 23 es la purga de agua de lavado.

En referencia a la FIG. 2, 95 es un tanque de mezclado donde el flujo de reciclaje 126 se mezcla con flujo de alimentación 124, 100 es un electrolizador que incluye una división 105 entre los compartimentos de cátodo y ánodo, y que puede conseguirse mediante una membrana o un diafragma, 125 es la solución de cloruro de litio, 126 es la solución de cloruro de litio que es el efluente del electrolizador, 127 es la alimentación de gas de cloro, 128 es la alimentación de agua, 129 es la alimentación de gas de hidrógeno, 130 es el flujo de reciclaje de hidróxido de litio, y 131 es el flujo de producto de hidróxido de litio de electrolisis.

Los procesos mostrados en la FIG. 1 y en la FIG. 2 son los siguientes:

El proceso se inicia en el tanque de dispersión 40, que puede incluir 3 entradas. Aproximadamente el 85 % de la alimentación entra a través de la línea 21 como licor pobre, que puede enfriarse hasta la temperatura deseada utilizando medios conocidos, tales como un intercambiador de calor. La línea de alimentación 21 puede tener una concentración de carbonato/bicarbonato de litio de aproximadamente 15 g/L. El caudal másico de la línea 21 al tanque 40 es de aproximadamente 1428 kg/h. Aproximadamente el 15 % de la alimentación se suministra al tanque 40 a través de la línea 22 como agua de lavado reciclada, que puede enfriarse hasta la temperatura deseada utilizando medios conocidos. Esta solución que fluye por la línea 22 puede tener una concentración de carbonato/bicarbonato de litio de aproximadamente 7 g/L y puede suministrarse con un caudal másico de aproximadamente 252 kg/h. El carbonato de litio crudo puede suministrarse mediante un dosificador de hélice 1 a una tasa de aproximadamente 30 g/L, y un caudal másico de aproximadamente 1680 kg/h, en condiciones de funcionamiento normales. Las tres entradas al tanque 40 se mezclan con la suficiente agitación para mantener el carbonato de litio insoluble como un sólido dispersado uniformemente en el tanque. Un tiempo de permanencia ejemplar es de 11 minutos. A continuación se bombea la solución desde el tanque 40 a través de la línea 2 al primer reactor 45, donde se suministra gas CO₂ a través de la línea 3 y se transforma en bicarbonato de litio, convirtiendo así el litio en soluble.

En referencia a la FIG. 3, se da a conocer un ejemplo de reactor 200, que puede ser similar o idéntico al primero y el segundo reactor 45 y 50, donde puede llevarse a cabo esta transformación en bicarbonato de litio. En ciertas realizaciones, la solución de carbonato de litio se alimenta al reactor 200 a través de la línea 202 y el gas de dióxido de carbono se alimenta al reactor a través de la línea 204. El reactor 200 puede estar separado en varias secciones, por ejemplo una primera sección 206, una segunda sección 208, una tercera sección 210, una cuarta sección 212 y una quinta sección 214. El reactor 200 puede incluir varias placas de separación entre las diversas secciones, tales como la placa 222 que separa las secciones primera y segunda, la placa 224 que separa las secciones segunda y tercera, la placa 226 que separa las secciones tercera y cuarta, y la placa 228 que separa las secciones cuarta y quinta. El reactor 200 puede incluir también un agitador 228, ubicado en el interior del tanque de reacción, de modo que el agitador pueda proporcionar el mezclado suficiente del carbonato de litio y el dióxido de carbono. El agitador 228 puede incluir varias palas o protrusiones 229 diseñadas para proporcionar un mezclado exhaustivo. El reactor 200 puede incluir también deflectores 220. El exceso de dióxido de carbono sale del reactor 200 por la línea 230 y la solución puede extraerse a través de 232.

El caudal de dióxido de carbono al reactor puede ser de aproximadamente 200 L/min como mínimo, alternativamente de aproximadamente 250 L/min como mínimo. En general, se suministra como mínimo un equivalente molar de dióxido de carbono, más preferentemente una cantidad ligeramente superior a un equivalente molar (esto es, como mínimo aproximadamente 1,05 molar), alternativamente más de aproximadamente 1,1 equivalente molar. El

carbonato de litio sólido puede reciclarse desde el fondo del desgasificador 60 a través del flujo de retorno 7 al fondo del primer reactor 45. Durante esta fase de la reacción, la temperatura puede aumentar en aproximadamente 5 °C, debido en parte a la reacción química exotérmica que tiene lugar. A continuación, la solución procedente del primer reactor 45 puede alimentarse a través de la línea 5, opcionalmente a través de un intercambiador de calor, al segundo reactor 50 a un caudal aproximado de entre 1600 kg/h y 1700 kg/h. En ciertas realizaciones, el caudal es de aproximadamente 1500 kg/h como mínimo. Se puede utilizar un intercambiador de calor para enfriar el fluido a una temperatura coincidente aproximadamente con la temperatura ambiental. La línea 4 suministra CO₂ al segundo reactor 50 con un caudal de aproximadamente 100 L/min como mínimo, alternativamente de aproximadamente 120 L/min como mínimo, alternativamente de aproximadamente 135 L/min. En ciertas realizaciones, esto tiene lugar a una presión situada ligeramente por encima de la presión atmosférica, pero también puede desarrollarse con un mayor rendimiento a una presión incrementada. Los volúmenes operativos de los reactores primero y segundo pueden ser de aproximadamente 500 litros cada uno, pese a que también pueden utilizarse reactores con volúmenes operativos distintos. La solución puede enfriarse hasta una temperatura de aproximadamente 20 °C y suministrarse a un segundo reactor 50 a través de la línea 5. El calor de la reacción que tiene lugar en el segundo reactor 50 incrementa la temperatura en aproximadamente 1 a 2 °C. La línea 4 suministra gas CO₂ al segundo reactor 50 a un caudal aproximado de 135 L/min. El segundo reactor 50 puede ser un reactor por etapas similar al primer reactor 45. La temperatura en el reactor 50 puede aumentar en aproximadamente 1 °C como resultado de la reacción química. La utilización del segundo reactor 50 a una temperatura inferior a aproximadamente 20 °C permite una mayor solubilidad de carbonato de litio en la solución, lo cual puede conducir a su vez a una mayor productividad (es decir, aumento del rendimiento y la producción). La solución que contiene bicarbonato se transfiere a través de 6 desde el segundo reactor 50 al tanque desgasificador 60. En el tanque desgasificador 60 se separan los gases, los sólidos y el líquido. Los sólidos pueden bombearse como suspensión a través de la línea 7 al primer reactor 45. Los gases, que pueden incluir CO₂, pueden separarse y alimentarse a través de la línea 8, que puede reciclar el gas al depósito de CO₂ 55, y pueden realimentarse al primer reactor 45 o al segundo reactor 50. El bicarbonato líquido es bombeado por la línea 9 a través de como mínimo uno y preferentemente dos filtros mecánicos 65. El filtro mecánico puede incluir múltiples filtros individuales de diversos tamaños, incluido un primer filtro que comprende una bolsa de filtro de 10 µm y un segundo filtro que comprende una bolsa de filtro de 1 µm. La solución de bicarbonato de litio filtrada puede alimentarse a un segundo filtro mecánico 70, que puede incluir uno o varios cartuchos de filtro, por ejemplo un primer cartucho que comprende un filtro de 0,2 µm y un segundo cartucho que comprende un filtro de 0,3 µm. El segundo cartucho puede configurarse para impedir el suministro de hierro al sistema de intercambio iónico 75. A continuación se describe el proceso de regeneración del cartucho. La solución líquida que contiene bicarbonato de litio puede bombearse mediante la línea 11 a la columna de resina de intercambio iónico 75. La resina de intercambio iónico puede eliminar iones divalentes metálicos solubles que atraviesan las bolsas de filtro 65 y los cartuchos de filtro 70. En ciertas realizaciones, el sistema de intercambio iónico 75 puede incluir dos columnas: una columna que esté en funcionamiento y una segunda columna que esté siendo regenerada. Las columnas de intercambio iónico pueden alternarse entre funcionamiento y regeneración cuando el medio operativo se satura. La solución filtrada procedente del sistema de intercambio iónico se alimenta a través de la línea 14 a un precipitador 80. El precipitador 80 puede calentarse opcionalmente mediante un sistema de recirculación que puede incluir un intercambiador de calor. La solución procedente del precipitador 80 puede alimentarse desde el fondo del tanque y se bombea mediante la línea 15 a la línea de retorno 16. La solución procedente de la columna de intercambio iónico 75 puede combinarse en la línea 16 con la solución calentada procedente de la línea 15 y alimentarse al precipitador 80. El precipitador 80 puede ser agitado por el flujo de la línea 16. Opcionalmente, el precipitador 80 puede incluir un agitador. La solución en el precipitador 80 puede mantenerse a una temperatura de aproximadamente 95 °C, lo cual facilita la separación de CO₂ del bicarbonato. El carbonato sólido sale del precipitador 80 por reboso, y el CO₂ puede enfriarse y recuperarse a través de la línea 17. El gas de dióxido de carbono puede reciclarse a través de la línea 18 a los dos reactores 45 o 50. Un flujo de producto que incluye aproximadamente un 90 % en peso de carbonato de litio puede bombearse a través de la línea 19 a la banda de filtro 85. El licor pobre puede recuperarse en un sistema de concentrador de vacío, y puede enfriarse y bombearse a través de la línea 21 a un tanque de dispersión 40. Una parte de este licor puede almacenarse para la regeneración de la resina. El primer lavado puede realizarse con la misma agua de lavado reciclada. El segundo lavado puede realizarse con agua desionizada a una temperatura aproximada de 92 °C. Se puede combinar en el mismo tanque agua de cada lavado para su reutilización. Esta agua puede enfriarse y bombearse al tanque de dispersión 40. Existe una línea de purga 23 de esta agua.

En referencia a la FIG. 2, el flujo de alimentación de cloruro de litio 124, con una concentración aproximada de entre el 10 y el 40 %, puede suministrarse al tanque 95. El cloruro de litio puede tomarse de un proceso de extracción que incluya salmueras geotérmicas o de otro tipo. El cloruro de litio procedente del tanque 95 puede suministrarse mediante la línea 125 al electrolizador 100. El efluente de solución de cloruro de litio del electrolizador 100 puede reciclarse de vuelta al tanque 95 a través de la línea 126, mientras el gas de cloro y el gas de hidrógeno salen del electrolizador por las salidas 127 y 129, respectivamente. Se alimenta agua al electrolizador 100 a través de la línea 128. El hidróxido de litio puede reciclarse a través de la línea 130 al electrolizador 100, y puede recogerse el flujo de producto de hidróxido de litio 131. En el electrolizador 100, los iones de litio migran desde el compartimento del ánodo al compartimento del cátodo mediante fuerzas de migración y difusión.

Ejemplo n.º 2 – Carga de la resina en la columna

La resina se carga en la columna de la siguiente manera. En primer lugar, se mezcla resina Purolite® S 940 con agua desionizada en un barril de 208 L. Se añadió aproximadamente un volumen V_i de agua desionizada a una columna con un volumen aproximado de 1060 L. Utilizando un embudo, se añaden manualmente a la columna la resina y el agua desionizada. Se abre la válvula en la base de la columna para vaciar un poco de agua en la medida en que sea necesario. Se repiten los pasos hasta que se hayan introducido en la columna aproximadamente 440 L de resina.

Ejemplo n.º 3 – Regeneración de la resina

Se da a conocer el siguiente método para la regeneración de la resina de intercambio iónico:

- 10 (1) se retira el licor rico de la solución de desplazamiento y se conduce a un tanque de retención; se sustituye el licor rico con aproximadamente 1 volumen de lecho de agua desionizada que se bombea a la parte superior de la columna a una tasa de aproximadamente 2 a 4 volúmenes de lecho/hora;
- (2) se descomprime la resina con agua desionizada y se llena la columna desde la base de la columna con aproximadamente 1,5 volúmenes de lecho de agua a una tasa de aproximadamente 1,2 volúmenes de lecho/hora;
- 15 (3) se reduce el pH de la solución para obligar a las bolas de resina a liberar los elementos metálicos retenidos y se llena la columna con 2 volúmenes de lecho de una solución de HCl con una concentración aproximada de entre el 1 y el 8 %, preferentemente del 4 %, a una tasa de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/hora
- (4) se mantiene el ácido durante aproximadamente 30 minutos;
- (5) se repiten los pasos (3) y (4);
- 20 (6) se enjuaga la columna con aproximadamente 2,1 volúmenes de lecho de agua desionizada a una tasa de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/hora hasta que el pH de la columna se aproxima al pH neutro
- (7) se enjuaga la columna con aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho de solución de sosa cáustica con una concentración aproximada de entre el 2 y el 4 % a una tasa de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/hora para volver a convertir la resina a su forma activa para posibilitar la captura de iones multivalentes
- 25 (8) se hacen circular a través de la columna aproximadamente 2,4 volúmenes de licor pobre de LiHCO_3 a una tasa de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/hora para reemplazar los iones de Na^+ con Li^+
- (9) el licor rico que fue transferido temporalmente a un tanque de retención durante el paso de desplazamiento se devuelve a la columna a una tasa de aproximadamente 1,2 volúmenes de lecho/hora

Ejemplo n.º 4

- 30 Los filtros de cartucho son muy caros y deberían utilizarse una sola vez antes de sustituirlos, ya que el plástico alrededor del filtro y las conexiones de los cartuchos son frágiles. En otro aspecto de la presente invención se da a conocer un método para la regeneración in situ de cartuchos. Todos los pasos se llevan a cabo en flujo inverso. En referencia a la FIG. 5, se muestra el método 500.
- 35 (1) en el primer paso de enjuague 510, se hacen circular aproximadamente 200 L de agua desionizada a través de los cartuchos de microfiltración que tienen unas dimensiones aproximadas de por ejemplo 2 por 40 pulgadas, a fin de eliminar las partículas sólidas;
- (2) en el paso de tratamiento ácido 520, se añaden aproximadamente 5 L de una solución de HNO_3 al 20 % a aproximadamente 200 L de agua desionizada y se hacen circular a través de los cartuchos;
- 40 (3) en un segundo paso de enjuague 530, se hacen circular aproximadamente 200 L de agua desionizada a través de los cartuchos para eliminar el ácido;
- (4) en un paso de tratamiento con base 540, se añaden aproximadamente 290 ml de una solución de una base fuerte al 50 %, como por ejemplo un hidróxido de sodio o el licor pobre, a aproximadamente 200 L de agua desionizada y se bombean a través de los cartuchos; y
- 45 (5) en un tercer paso de enjuague 550, se hacen recircular aproximadamente 200 L de agua desionizada a través de los cartuchos para eliminar la sosa cáustica;

Se da a conocer el siguiente proceso para producir carbonato de litio de alta pureza sin convertir previamente el cloruro de litio en carbonato de litio sólido:

- 5 (1) se suministra a un electrolizador equipado con una membrana o un separador un flujo de cloruro de litio purificado con una concentración aproximada de cloruro de litio del 40 % en peso;
- (2) se aplica una corriente al electrolizador y en el ánodo se produce cloro, en el cátodo se produce hidrógeno y en el compartimento del cátodo se produce una solución con una concentración de hidróxido de litio superior al 4 % en peso;
- 10 (3) se enfría la solución de hidróxido de litio y se alimenta, junto con dióxido de carbono, a un reactor de carbonatación en el que se convierte directamente en bicarbonato de litio;
- (4) se separa la solución del gas y de cualquier sólido de carbonato de litio formado;
- (5) se filtra la solución de bicarbonato de litio para eliminar trazas de impurezas, como por ejemplo hierro, sílice y otras impurezas;
- 15 (6) opcionalmente, se hace pasar la solución a través de una columna de intercambio iónico para eliminar los iones divalentes;
- (7) se alimenta la solución a un reactor de precipitación donde se calienta la solución a una temperatura de aproximadamente 95 °C para precipitar carbonato de litio de alta pureza; y
- (8) se recicla la solución de vuelta al compartimento del cátodo para el electrolizador.

20 Ejemplo n.º 5 – Efecto de la corriente

Ensayo n.º 1: Las condiciones del ensayo se indican en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Parámetros	Valores medianos
Corriente	76,8 A
Densidad de corriente	6000 A/m ²
Tensión	5,5 V
Caudal	210 l/h (0,14 m/s)
Duración del ensayo	100 minutos
Temperatura	50-55 °C
LiOH (inicial)	3,5 M
H ₂ SO ₄ (inicial)	0,11 M
Li ₂ SO ₄ (inicial)	2,3 M

- 25 Se acondicionaron las membranas de Nafion 350 con una solución de LiOH al 2 %. Se calculó el resultado de tres maneras distintas: LiOH mediante titración del católito, H₂SO₄ mediante titración del anólito y Li₂SO₄ mediante análisis por espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado iónicamente o bien mediante espectroscopia de masas de plasma acoplado iónicamente del anólito. Se midieron las eficiencias de corriente mediante la medición de tres concentraciones de hidróxido de litio, ácido sulfúrico y sulfato de litio al 59 %, el 61 % y el 61 %, respectivamente. El promedio de eficiencia de corriente se situó en el 60 %.

- 30 Ensayo n.º 2: Se redujo la densidad de corriente a 4000 A/m² (51,2 A), se aumentó la duración a 135 minutos para posibilitar una carga total de más de 400 000 culombios, como en el ensayo n.º 1 anteriormente descrito. Se obtuvieron las siguientes eficiencias de corriente: LiOH = 71 %, H₂SO₄ = 59 % y Li₂SO₄ = 55 %, con un promedio del 62 %.

Ensayo n.º 3: Se fijó la densidad de corriente en 3000 A/m² (38,4 A) y la duración en 180 minutos. Se obtuvieron las siguientes eficiencias de corriente: LiOH = 53 %, H₂SO₄ = 62 % y Li₂SO₄ = 67 %, con un promedio del 62 %.

- 35 Ensayo n.º 4: Se fijó la densidad de corriente en 3500 A/m² (44,8 A) y la duración en 154 minutos. Se obtuvieron las siguientes eficiencias de corriente: LiOH = 59 %, H₂SO₄ = 62 % y Li₂SO₄ = 74 %, con un promedio del 62 %.

Ejemplo n.º 6

- 40 El objetivo del proceso de electrolisis es convertir LiCl purificado concentrado en una solución concentrada de LiOH para su conversión en bicarbonato de litio, antes de hacer pasar la solución de bicarbonato de litio por los pasos de proceso descritos en la FIG. 10 en el paso de separación gas-líquido-sólido, y a través de los pasos de proceso descritos en la FIG. 10 para producir carbonato de litio. El factor limitador determinante de la eficiencia de la celda es la concentración de hidróxido de litio en el católito, debido a la migración de retorno del hidróxido a través de la

membrana. El programa experimental fue diseñado para utilizar la celda con cuatro concentraciones de hidróxido distintas, a fin de examinar su efecto y determinar las concentraciones máximas que podrían prepararse.

El experimento midió la eficiencia de corriente y el consumo de energía del proceso de diálisis como una función de la concentración de hidróxido. Tal como se ha descrito en la anterior sección sobre química, los iones de Li^+ migran desde el ánolito al católito bajo el campo eléctrico aplicado, mientras que el agua se electroliza a H_2 y OH^- en el cátodo. En teoría, cada electrón que pasa al circuito externo se corresponde con un incremento de una molécula de LiOH en el católito, conduciendo a un aumento progresivo de la concentración de LiOH . Sin embargo, la principal ineficiencia del proceso, la migración de retorno de los iones de OH^- desde el católito al ánolito, depende de la concentración de OH^- del católito. Los experimentos aquí descritos se llevaron a cabo con la intención de mantener constante la concentración de OH^- del católito mediante la adición de agua a una tasa conocida. Se midió la eficiencia de la reacción comparando la tasa real de adición de agua con la esperada sobre la base de la teoría.

Equipamiento de ensayo

El sistema de electrolisis constaba de la celda de electrolisis y los sistemas de flujo de ánolito y católito. La electrolisis de las soluciones de LiCl se llevó a cabo utilizando un electrolizador FM01 fabricado por ICI (un modelo a escala del electrolizador FM21 usado comercialmente en la industria del cloro-sosa). El electrolizador incorporaba electrodos tipo hoja de linterna; se utilizó titanio recubierto de óxido de rutenio como ánodo y níquel como cátodo. Como membrana se utilizó Nation® 982. El área de superficie activa era de 64 cm^2 ($4 \times 16 \text{ cm}$), y el espacio entre celdas de aproximadamente 12-13 mm. El electrolizador FM01 se utilizó con la dirección de flujo paralela a la superficie de 16 cm, ya que de este modo se mejoraba la gestión de los gases (cloro e hidrógeno) procedentes de los electrodos. Además, pese a que los flujos de ánolito y católito se alimentan normalmente desde lados opuestos de la celda, en estos ensayos se alimentaron desde el mismo lado, con objeto de limitar los efectos del cegado por gas.

El sistema de flujo de ánolito incluía un tanque de alimentación, bomba, tanque de desgasificación, absorbedor de cloro y tanque colector. Se introdujo en el tanque de alimentación de ánolito una solución de cloruro de litio con una concentración de aproximadamente el 21 % en peso y se calentó hasta aproximadamente 90°C . Se bombeó la solución a través de la cámara de ánodo de la celda en modo de paso único con un caudal aproximado de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, correspondiente a una velocidad de flujo de $0,13 \text{ cm/s}$. Al salir de la celda, se condujeron la solución de LiCl y el gas Cl_2 arrastrado (producido en el ánodo) al interior de un tanque de desgasificación equipado con un absorbedor de cloro para eliminar el cloro. A continuación se bombeó la solución al interior de un tanque colector para su almacenamiento.

El sistema de flujo de católito incluía un tanque, una bomba y un sistema de alimentación de agua. Se introdujo hidróxido de litio en el tanque, se calentó hasta aproximadamente 95°C y se alimentó a la cámara de cátodo de la celda en modo de recirculación con un caudal aproximado de 50 mL/min , correspondiente a una velocidad de flujo de $0,33 \text{ cm/s}$. Se añadió continuamente agua al sistema empleando una bomba peristáltica, para tratar de mantener constante la concentración de LiOH . La tasa de adición se monitorizó mediante la pérdida de peso del tanque de agua. Se burbujeó nitrógeno a través del tanque de recirculación de católito para minimizar la reacción del LiOH con el CO_2 del aire.

Las condiciones experimentales utilizadas en los cuatro experimentos se resumen en la siguiente Tabla 2. Estas condiciones fueron las mismas para todos los experimentos. La concentración de hidróxido en el católito se varió entre 2,5 M y 0,7 M entre los cuatro experimentos.

Tabla 2. Resumen de los parámetros principales aplicados en los experimentos de electrolisis realizados.

Parámetro	Valor
Densidad de corriente	3000 A m^{-2}
Área de electrodo	64 cm^2
Volumen de ánolito	60 cm^3
Volumen de católito	60 cm^3
Concentración de entrada de LiCl	21 % en peso
pH de entrada de LiCl	0,5-0,7
Temperatura	90°C
Tiempo de funcionamiento	2-3 horas
Velocidad de flujo del ánolito (LiCl)	$0,13 \text{ cm/s}$
Velocidad de flujo del católito (LiOH)	$0,33 \text{ cm/s}$

Se tomaron muestras en la entrada y la salida del católito y en los orificios de salida de ánolito cada 30 minutos durante el funcionamiento de la celda. Se monitorizó el voltaje de la celda en los terminales de la celda utilizando un multímetro de mano. Se utilizaron la diferencia entre las concentraciones de hidróxido en el católito de entrada y salida y la tensión de la celda para calcular la eficiencia y el consumo energético de la celda.

Resultados

En referencia a la FIG. 6 hasta la FIG. 9 y la Tabla 3, se resumen los resultados de los cuatro experimentos. La FIG. 6 muestra la dificultad de mantener una concentración constante de LiOH basada exclusivamente en el ajuste de la tasa de adición de agua, en ausencia de una medición en tiempo real de la concentración de hidróxido. Se cree que esto se debe al hecho de que el agua puede ser consumida o añadida al católito por diversos mecanismos, incluidos la electrolisis, la evaporación y la migración a través de la membrana con cationes Li^+ . En general, los datos sugieren que cuanto mayor es la concentración inicial de LiOH, tanto más difícil resulta la tarea de mantener constante la concentración mediante la adición de agua.

La tensión de la celda era de aproximadamente 4,3-4,4 V para todas las series experimentales (mostradas en la FIG. 7), indicando que la tensión es relativamente independiente de la concentración de hidróxido. Asimismo, implica que el consumo energético depende en gran medida de la eficiencia eléctrica de las reacciones en el electrodo y la membrana. El espacio entre las celdas del electrolizador FM01 utilizado en el estudio (12-13 mm) es grande en comparación con las celdas comerciales (2-3 mm), y por consiguiente cabe esperar que una celda comercial presente una tensión de celda inferior a las aquí medidas.

La eficiencia de corriente disminuye a medida que aumenta la concentración de LiOH, tal como se muestra en la FIG. 8. Esto se debe probablemente a una mayor migración de retorno de aniones OH a través de la membrana desde el católito al ánolito a medida que aumenta la concentración de LiOH. Tal como se muestra en la FIG. 9, este fenómeno también resultó en un mayor consumo energético, puesto que todos los experimentos se llevaron a cabo con la misma densidad de corriente aproximada y la tensión en la celda fue básicamente constante. Los datos sugieren que la concentración limitadora práctica de LiOH es de aproximadamente 1-2 M, pese a que podría ser posible identificar un rango de condiciones operativas u otras membranas que arrojarían un resultado distinto.

La Tabla 3 resume los hallazgos de este estudio y muestra que la eficiencia de la producción de LiOH aumenta a medida que disminuye la concentración de LiOH, alcanzando una eficiencia de entre aproximadamente el 80 y el 88 % para concentraciones de aproximadamente 1 M (2,4 % en peso) de LiOH. La tensión de la celda es relativamente independiente de la concentración de LiOH, de modo que la eficiencia también determina el consumo energético, el cual disminuye hasta aproximadamente 5 kWh por kg de LiOH producido a una concentración de aproximadamente 1 M. La tasa de producción de LiOH es también máxima (2,1-2,4 kg/m²/h) a una concentración de LiOH del 2,4 % en peso.

Tabla 3. Resumen de los principales resultados del programa experimental.

Ensayo	LiOH (inicial)	LiOH (final)	Tensión de celda	Adición de agua	Eficiencia	Tasa de producción*	Energía
	M	M	V	g/min	%	kg LiOH /m ² /h	kWh/kg LiOH
8 junio	2,57	3,28	4,37	0,5	35	0,94	15
10 junio	1,62	1,88	4,45	5	65	1,74	8
12 junio	0,94	0,92	4,28	11	80	2,14	5
15 junio	0,69	0,89	4,33	10	88	2,36	5,3

* Calculado a partir de los datos (tasa de producción = 2,68 kg LiOH/m²/h x eficiencia).

Ejemplo 7 - Li_2CO_3 purificado a partir de hidróxido de litio sólido

Dispersión

Se alimentó hidróxido de litio monohidrato con una tasa aproximada de 43,3 kg/h al tanque de dispersión 40 a través de la línea 1, y se reciclaron agua de lavado y licor pobre mediante las líneas 21 y 22, respectivamente. El caudal total al tanque era de aproximadamente 22 kg/min, aproximadamente el 80 % del flujo era licor pobre y el flujo restante era agua de lavado. La mezcla resultante era una solución de carbonato e hidróxido de litio. La temperatura aproximada de la solución era de 20 °C.

Reacción

La velocidad de reacción para la conversión de hidróxido de litio en carbonato y bicarbonato de litio se controló manteniendo un pH aproximado de 8,5 en el lado de salida del primer reactor 45. Se ajustó el flujo de CO₂ al primer reactor 45 para mantener este pH. El caudal de CO₂ era de aproximadamente 300 L/min y la temperatura de la solución que salía del reactor aumentó hasta aproximadamente 30 °C, debido al calor de la reacción. Se enfrió hasta 20 °C esta temperatura de la solución mediante el intercambiador de calor situado entre el primer y el segundo reactor 45 y 50.

El segundo reactor convirtió en bicarbonato de litio el Li₂CO₃ no convertido remanente, mientras se alimentaba CO₂ al segundo reactor con un caudal de 275 L/min y se incrementaba hasta aproximadamente 23 °C la temperatura en el lado de salida del reactor debido al calor de la reacción.

A continuación se sometió la solución de bicarbonato de litio al mismo proceso y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. En primer lugar, la solución pasa al separador de gas/sólido/líquido 60, a continuación a través de la filtración 65 y 70, el intercambio iónico 75 y al precipitador 80 para seguir hasta la filtración 85 y el secado 90.

Resina

El hidróxido de litio monohidrato presentó una concentración significativamente menor de calcio y magnesio que el carbonato de litio. Por consiguiente, fue posible incrementar el tiempo entre regeneraciones hasta entre 60 y 90 volúmenes de lecho de licor rico.

Banda de filtro

El caudal del segundo lavado se ajustó a 3 L/min de agua desionizada calentada a 92 °C. El caudal del primer lavado fue el mismo que en el ejemplo 1.

Secador

El secador funcionó de la manera descrita en el ejemplo 1, produciendo aproximadamente 35,83 kg/h de carbonato de litio purificado. El rendimiento químico se situó en torno al 93 %.

Ejemplo n.º 8 - Producción de carbonato de litio

En la FIG. 1, el sistema para la producción de carbonato de litio de alta pureza y de pureza ultra-alta incluye un tanque de dispersión 40 que está configurado para generar una suspensión de partículas; primer reactor de carbonatación 45, segundo reactor de carbonatación 50, tanque de CO₂ 55, tanque de separación de gas/sólido/líquido (desgasificador) 60, primer sistema de filtración 65 que incluye bolsas de filtro, segundo sistema de filtración 70 que incluye cartuchos de filtro, columnas de intercambio iónico 75, precipitador 80, filtro de banda 85 y secador 90. La línea de alimentación 1 suministra carbonato impuro al reactor, la alimentación al primer reactor tiene lugar mediante la línea 2, el CO₂ se alimenta al primer reactor a través de la línea 3, el CO₂ se alimenta al segundo reactor a través de la línea 4, el carbonato de litio se alimenta al segundo reactor a través de la línea 5, el carbonato de litio procedente del segundo reactor se transfiere al decantador a través de la línea 6, una parte del carbonato se devuelve al primer reactor a través de la línea 7, el CO₂ desgasificado se elimina a través de la línea 8, el bicarbonato es alimentado a las bolsas de filtro a través de la línea 9, el bicarbonato es alimentado a los cartuchos a través de la línea 10, el bicarbonato es alimentado a la resina de intercambio iónico a través de la línea 11, el bicarbonato es alimentado al precipitador a través de la línea 14, la recirculación del intercambiador de calor tiene lugar a través de la línea 15, la línea 16 suministra al precipitador una mezcla de la recirculación procedente del precipitador y bicarbonato procedente de la resina de intercambio iónico, el CO₂ separado por el precipitador se recicla mediante la línea 17, el CO₂ procedente de la línea de reciclaje 17 y la línea del desgasificador 8 se alimenta al tanque de retención a través de la línea 18, el carbonato es alimentado a los filtros a través de la línea 19, el carbonato filtrado es conducido desde los filtros al secador a través de la línea 20, el licor pobre procedente de los filtros se conduce al tanque de dispersión a través de la línea 21, el agua de lavado reciclada se conduce desde los filtros hasta el tanque de dispersión a través de la línea 22, y la purga de agua de lavado se elimina de los filtros a través de la línea 23. Dado que la técnica es conocida, no se muestran en las figuras todos los equipos o aparatos.

Por ejemplo, un experto en la técnica entendería que en el presente método pueden emplearse varios tanques de retención y/o bombas.

Las formas singulares «un/a» y «el/la» incluyen referentes plurales, a no ser que el contexto dicte claramente lo contrario.

Opcional u opcionalmente significa que el evento o las circunstancias descritos subsiguientemente podrían darse o no. La descripción incluye casos en los que el evento o la circunstancia se da y casos en los que no se da.

En el presente documento, los rangos pueden expresarse como desde aproximadamente un valor concreto y/o hasta aproximadamente otro valor concreto. Cuando se expresa un rango de estas características, debe entenderse que otra realización abarca desde el valor concreto y/o hasta el otro valor concreto, junto con todas las combinaciones abarcadas por el rango en cuestión.

- 5 Tal como se entiende en el presente documento, los términos «aproximadamente» y «en torno a» referidos a un rango de valores deberían interpretarse como inclusivos de los extremos tanto superior como inferior del rango en cuestión.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir carbonato de litio de alta pureza, que comprende los siguientes pasos:
 hacer reaccionar con CO_2 una primera solución acuosa que comprende un Li_2CO_3 de grado técnico para formar una segunda solución acuosa que comprende LiHCO_3 disuelto;
 5 separar el CO_2 que no ha reaccionado y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa utilizando un separador de gas-líquido-sólido para obtener una tercera solución acuosa, introduciendo la tercera solución acuosa en un equipo de ósmosis inversa para concentrar el Li_2CO_3 , siendo posible operar el equipo de ósmosis inversa para eliminar el CO_2 de la solución y provocar la precipitación del Li_2CO_3 ;
 10 eliminar impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo la tercera solución acuosa en contacto con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y precipitando Li_2CO_3 de la cuarta solución acuosa, en donde el Li_2CO_3 tiene una pureza de como mínimo el 99,99 %.
2. El método según la reivindicación 1, donde los compuestos insolubles separados de la segunda solución acuosa son reciclados a la primera solución acuosa.
- 15 3. El método según la reivindicación 1, comprendiendo además el paso de precalentar la tercera solución acuosa a una temperatura aproximada de 50 °C antes de precipitar el Li_2CO_3 .

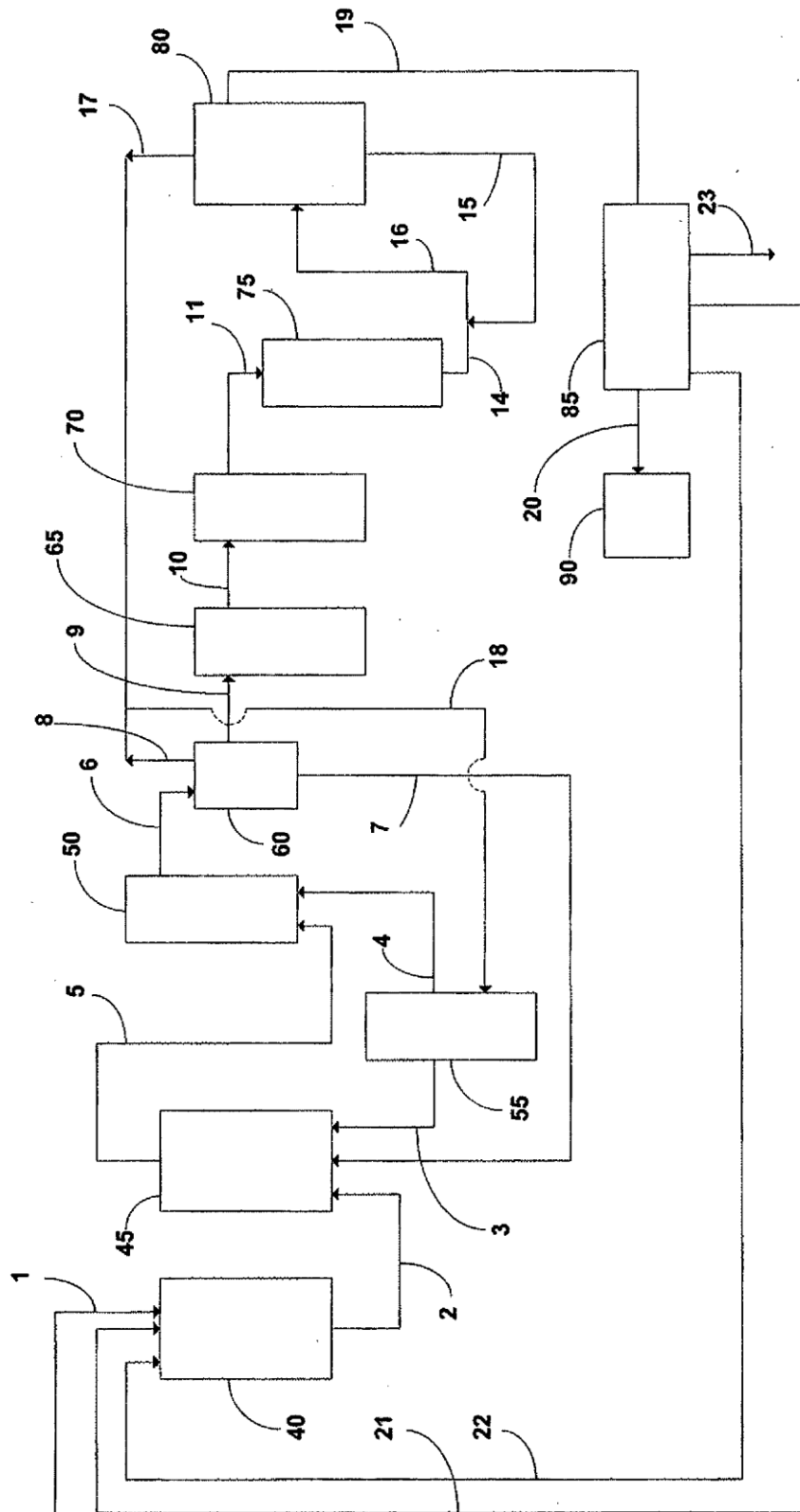


FIG. 1

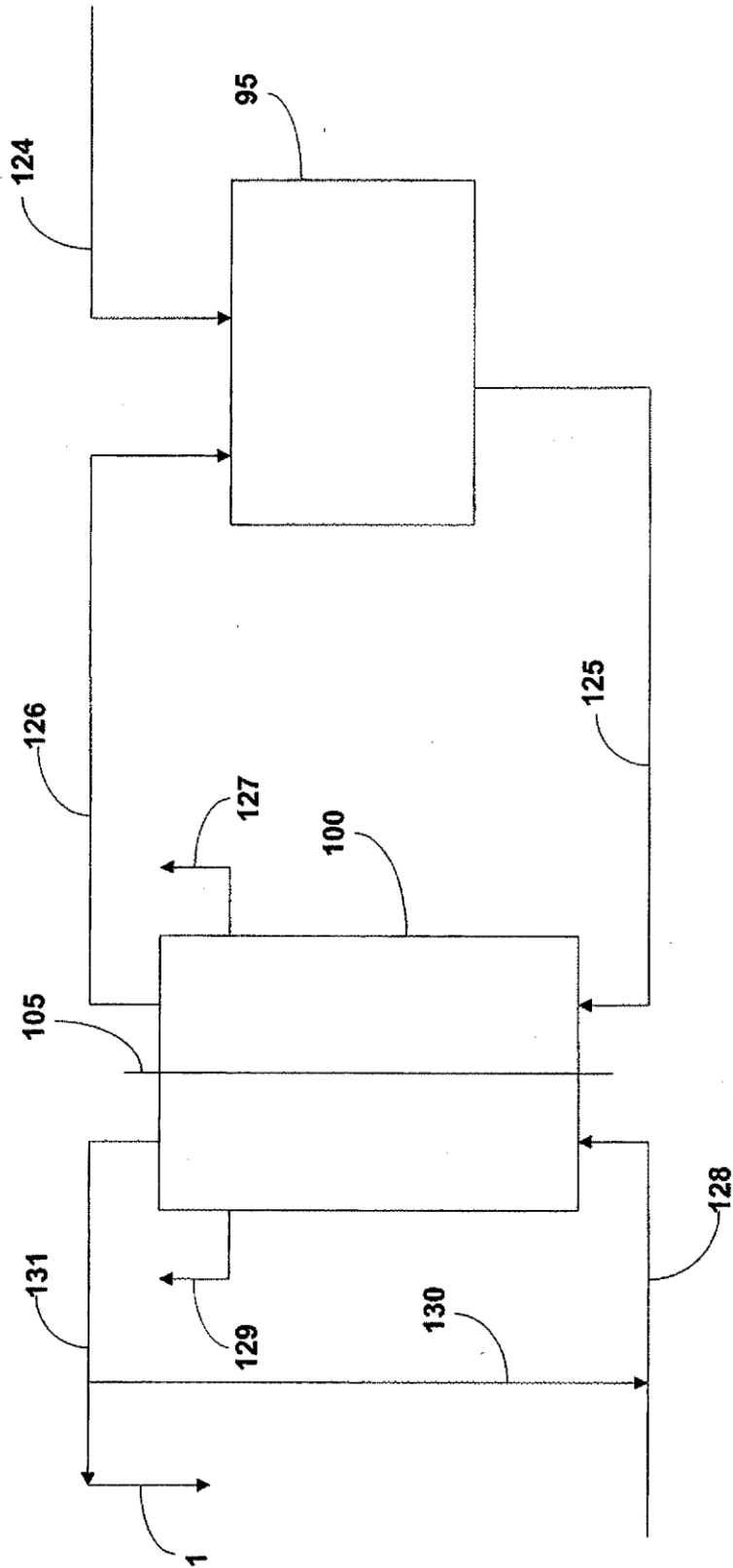


FIG. 2

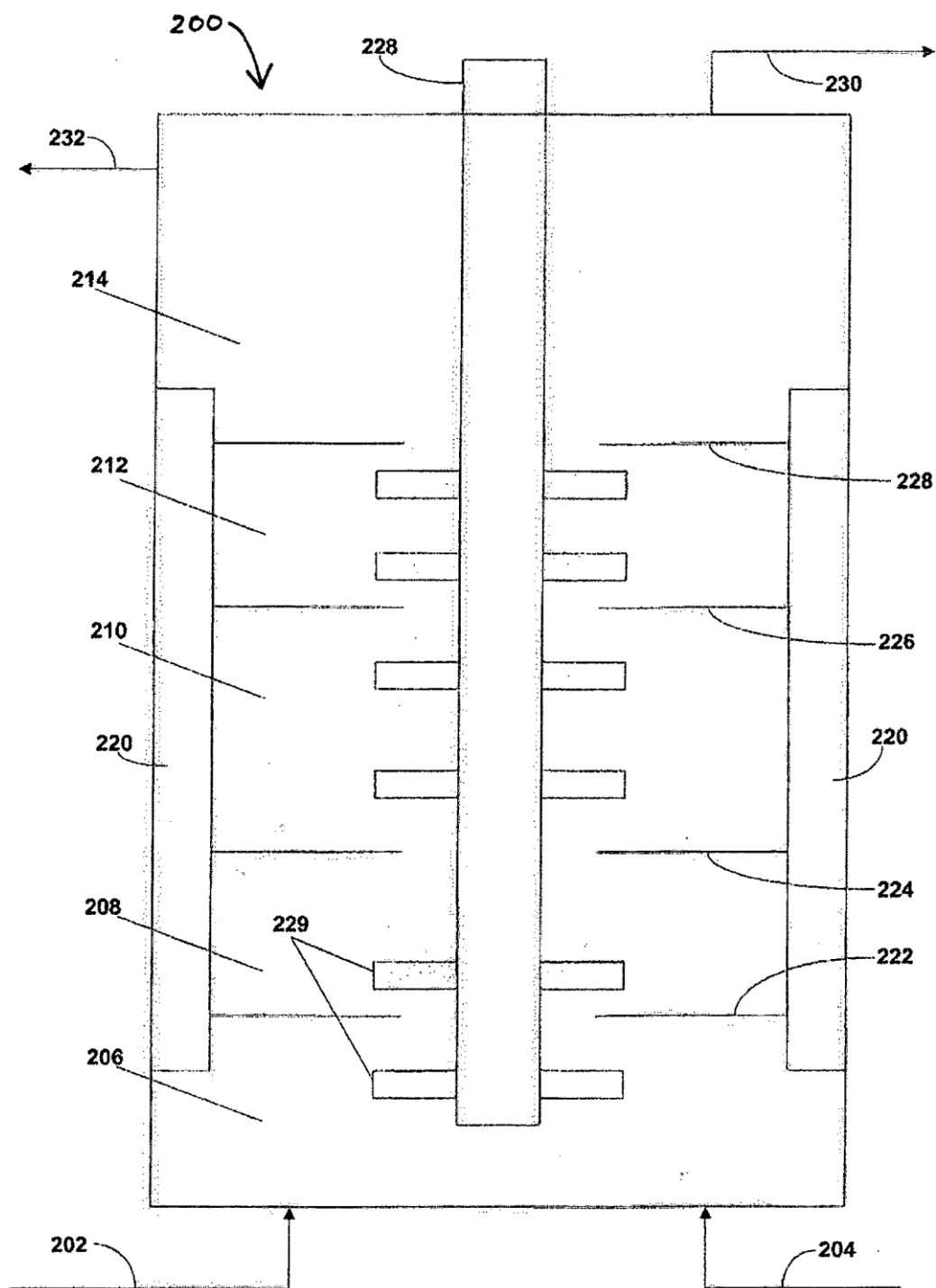


FIG. 3

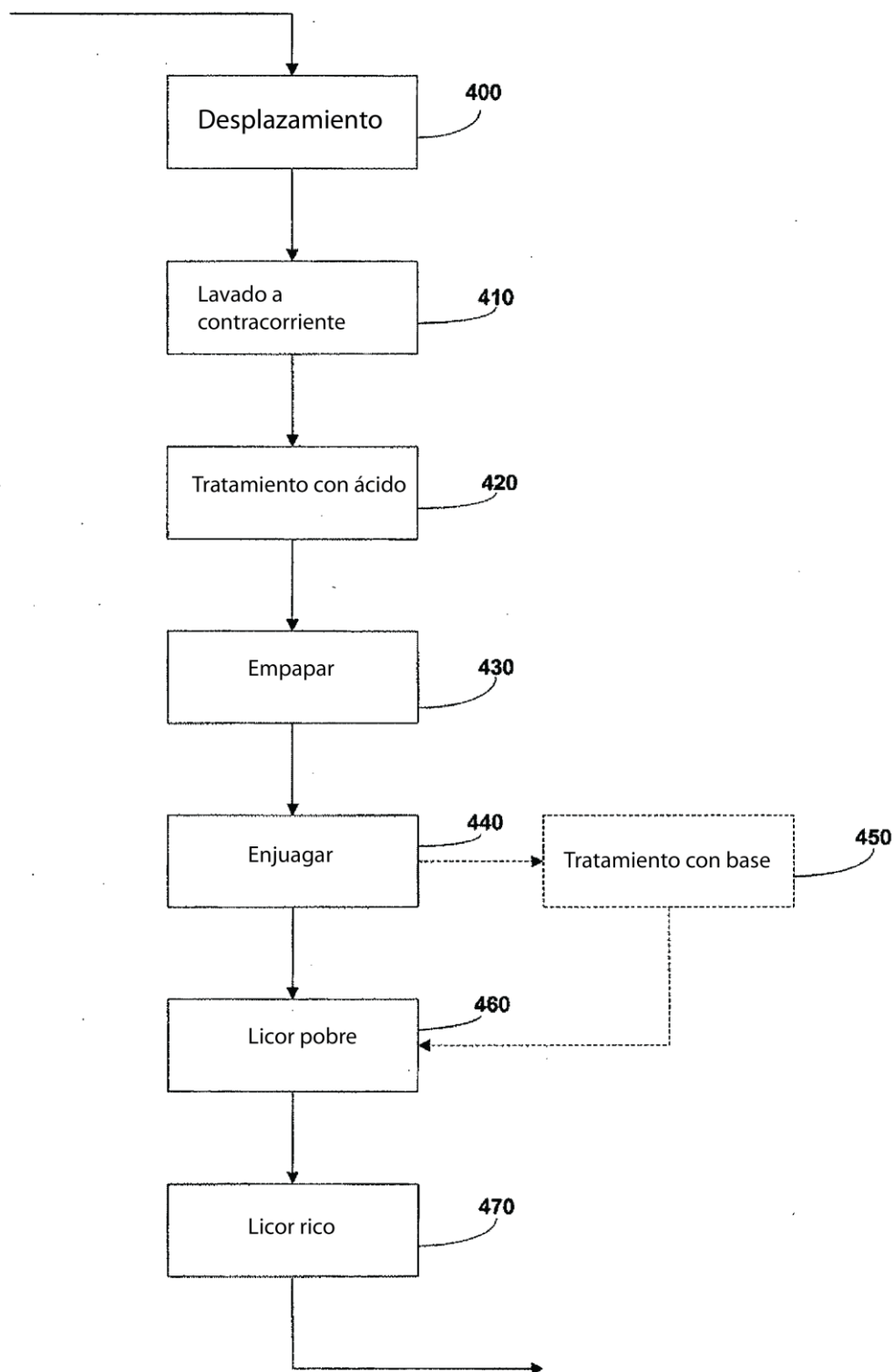


FIG. 4

500

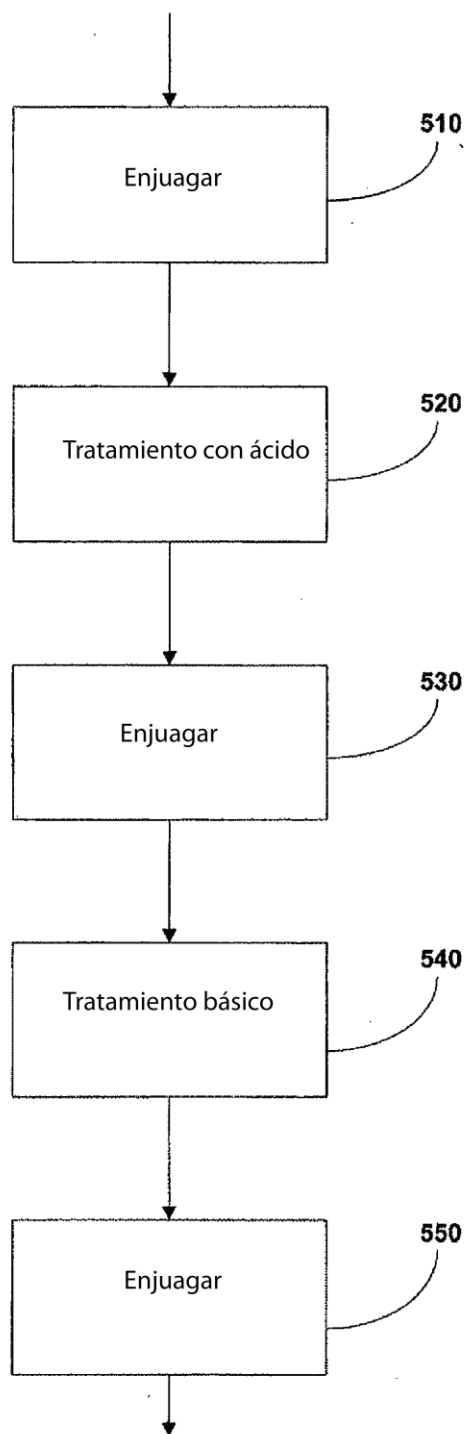


FIG. 5

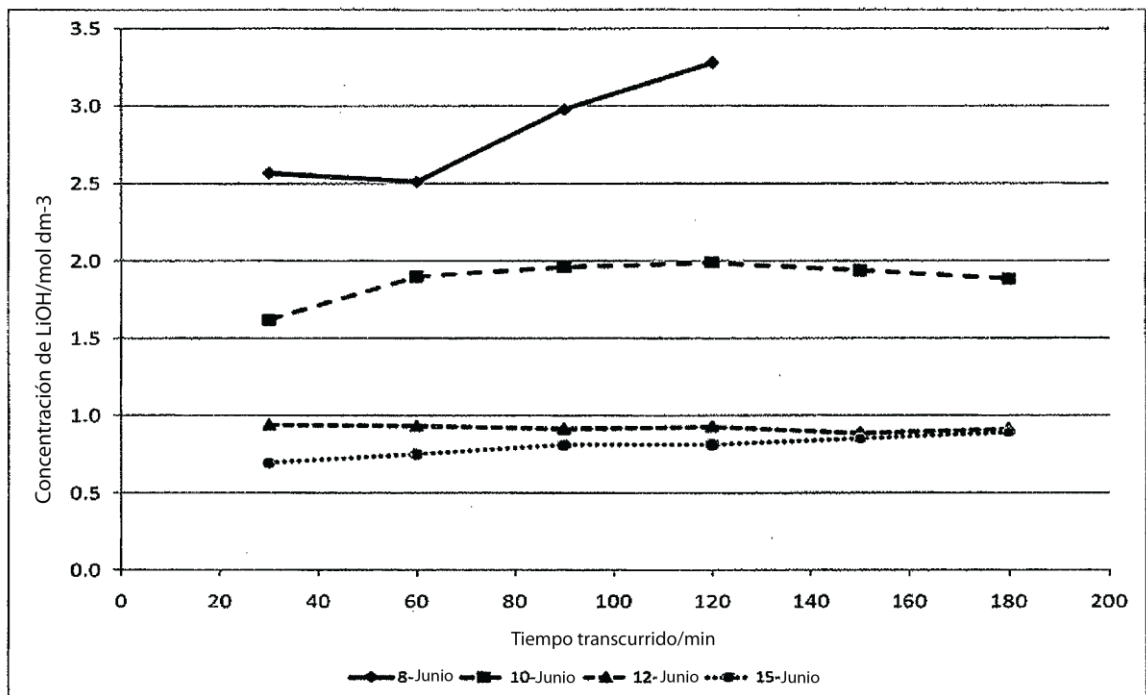


FIG. 6

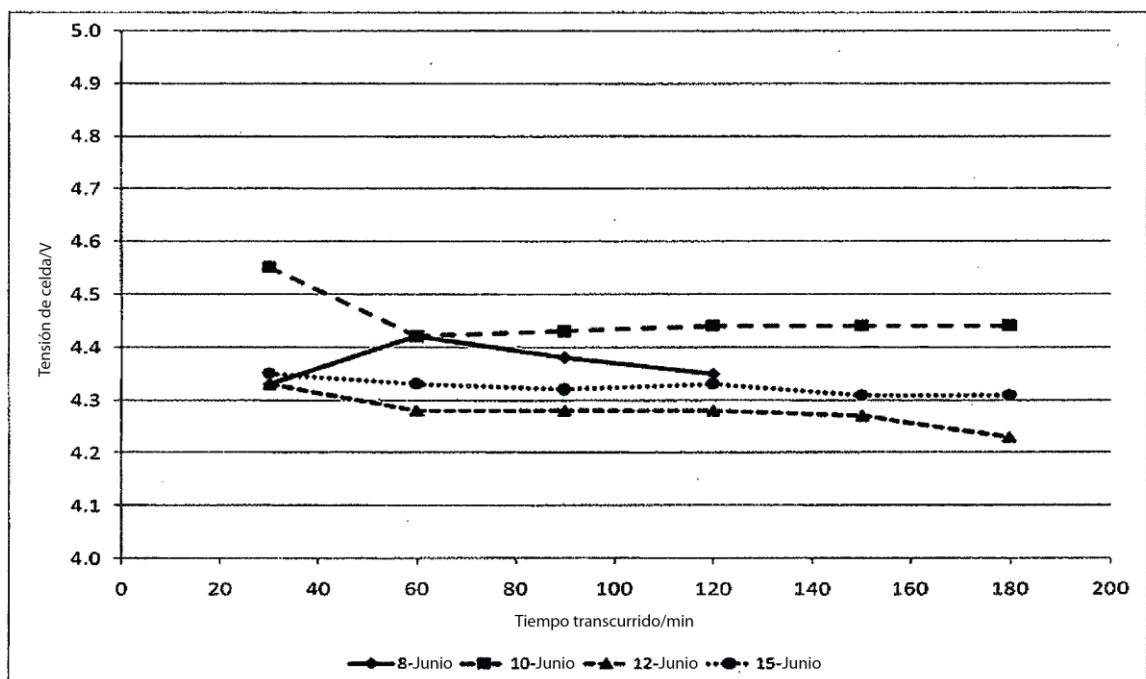


FIG. 7

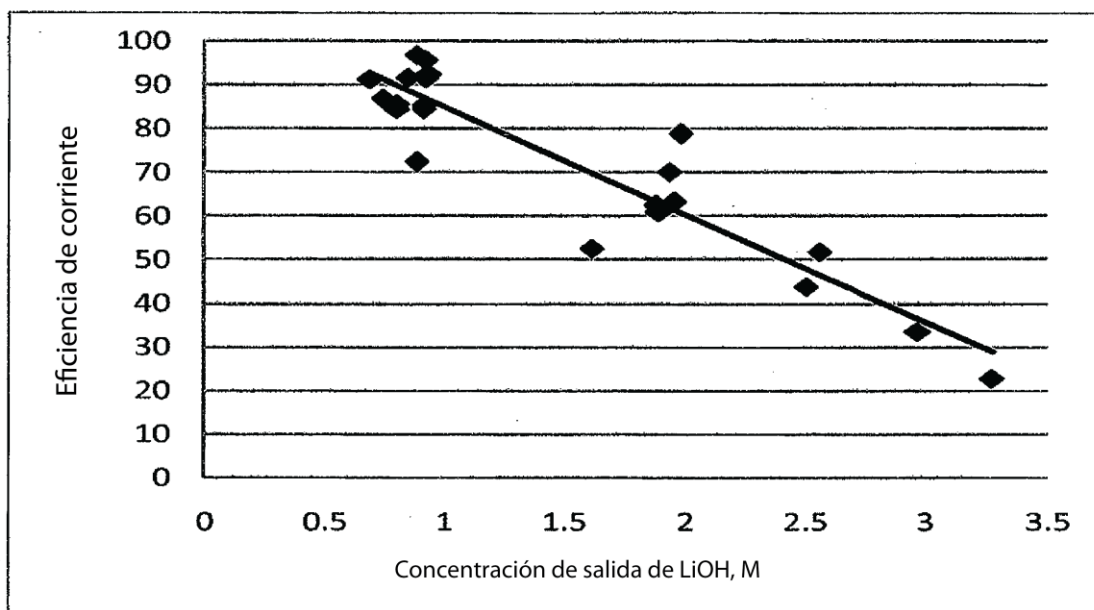


FIG. 8

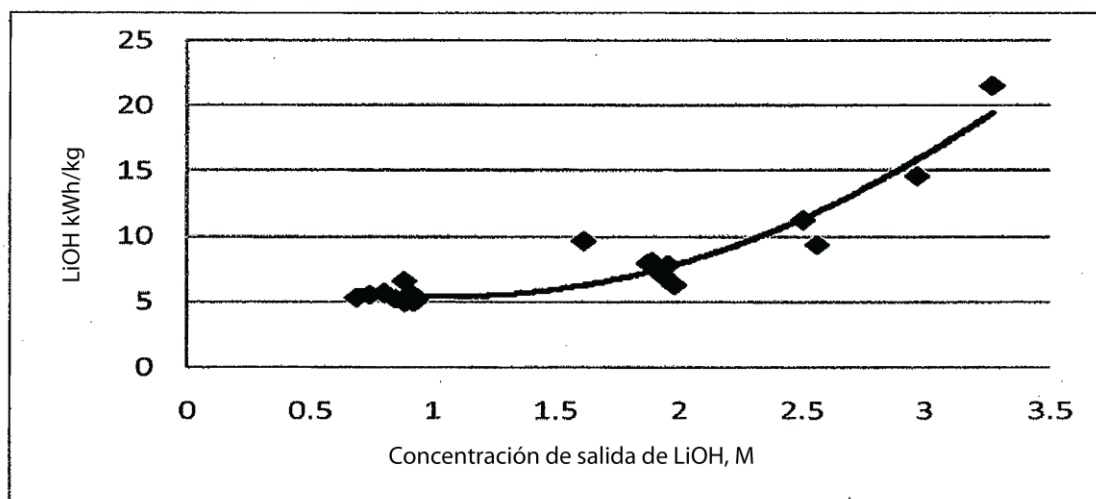


FIG. 9

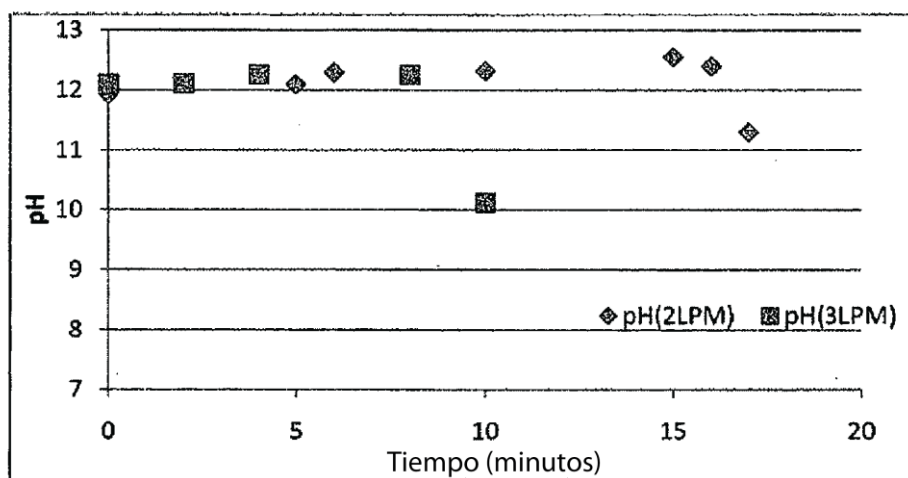


FIG. 10