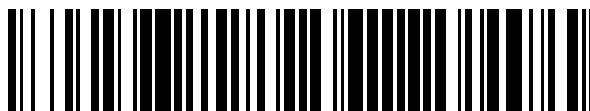


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 527**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/02** (2006.01)

**C25B 1/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 14161342 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2749535**

54 Título: **Procedimientos de preparación de carbonato de litio altamente puro y de otros compuestos que contienen litio altamente puro**

30 Prioridad:

**17.02.2010 US 305213 P**

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

**26.03.2020**

73 Titular/es:

**ALL AMERICAN LITHIUM LLC (100.0%)  
7362 Remcon Circle  
El Paso, TX 79912, US**

72 Inventor/es:

**HARRISON, STEPHEN y  
BLANCHET, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 750 527 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

Procedimientos de preparación de carbonato de litio altamente puro y de otros compuestos que contienen litio altamente puro

5 Antecedentes de la invención

Solicitudes relacionadas

10 La presente solicitud reivindica prioridad respecto de la Solicitud Provisional de Patente de los Estados Unidos con el número de serie 61/305.213, presentada el 17 de febrero de 2010.

Campo de la invención

15 La invención se refiere, en general, al campo de la preparación selectiva de carbonato de litio altamente puro y de otros diversos compuestos que contienen litio altamente puro.

Descripción de la técnica relacionada

20 El carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) normalmente se produce 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 a través de la lluvia tradicional; y (2) la extracción a partir de salmueras que contienen litio, tales como las que se encuentran en el Salar de Atacama en Chile, en Silver Peak Nevada, en el Salar de Uyuni en Bolivia o en el Salar de Hombre Muerte en Argentina. Hay otras fuentes alternativas de salmuera, tales como salmueras geotérmicas, de yacimientos de petróleo, de Smackover y de residuos hidrotermales. Sin embargo, estas salmueras no han sido previamente explotadas comercialmente.

30 Existen numerosas aplicaciones comerciales para el carbonato de litio, que incluyen: su uso como un aditivo en la fundición del aluminio (electrolisis de la sal fundida); esmaltes y vidrios; para controlar la depresión maniaca (cuando se usa en sus formas más puras); y en la producción de cristales de calidad electrónica de niobato, tantalito y fluoruro de litio. El carbonato de litio de alta pureza es necesario para la fabricación de numerosos materiales en las baterías de iones de litio, tales como, los materiales del cátodo y las sales de electrolitos, y también en baterías secundarias más vanguardistas que requieren litio metálico altamente puro.

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

40 La Publicación de Patente de Estados Unidos nº 2006/0115396 describe procedimientos y se divulgan aparatos para la producción de carbonato de litio y de cloruro de litio bajos en sodio a partir de una salmuera concentrada aproximadamente al 6,0 % en peso de litio. Específicamente, la Publicación de Patente de Estados Unidos nº 2006/0115396 describe un procedimiento para producir un carbonato de litio de calidad química que utiliza la corriente del subproducto de las aguas madres de ese procedimiento para recuperar el litio de los lodos de purificación que contienen magnesio que se forman cuando se produce cloruro de litio directamente a partir de salmuera.

45 Actualmente existen numerosos procedimientos para la eliminación del litio de las salmueras ricas en cloruro de litio o de otros líquidos que contienen litio, sin embargo, ninguno de los procedimientos empleados actualmente es adecuado para la producción de un carbonato de litio que contenga unos bajos niveles de magnesio y de calcio, limitando por lo tanto la capacidad del carbonato de litio para ser usado como un producto de litio de calidad para baterías sin experimentar previamente una purificación adicional. Los procedimientos para la extracción del carbonato de litio a partir de fuentes minerales, tales como espodumena o una mena de silicato de litio y aluminio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), producen de forma similar unos materiales que carecen de la suficiente pureza para su uso en baterías. La pureza del material resultante mediante el uso de estos procedimientos no es suficiente para la producción de litio metálico de calidad para baterías o para carbonato de litio de calidad farmacéutica. Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento para la extracción de litio a partir de salmueras que contienen litio, y de producir sales de litio tales como cloruro y carbonato, con una pureza suficiente para producir litio metálico de alta pureza.

Sumario de la invención

60 La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un compuesto que contiene litio según se define en las reivindicaciones 1 y 2. La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la producción de  $\text{LiPF}_6$  según se define en la reivindicación 3. La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de  $\text{LiF}$  según se define en la reivindicación 4. La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de  $\text{LiMnO}_2$  según se define en la reivindicación 5. La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de óxido de litio y cobalto de según se define en la reivindicación 6. La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la producción de fosfato de litio y hierro según se define

en la reivindicación 7. La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  según se define en la reivindicación 8. La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de fosfato de ion de litio según se define en la reivindicación 9. La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de cloruro de litio según se define en la reivindicación 10. La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la producción de sales de electrolitos según se define en la reivindicación 11.

#### Breve descripción de los dibujos

Los nuevos aspectos característicos de la invención se establecen en las reivindicaciones anexas. Por lo que la forma en la que los aspectos, las ventajas y los objetos de la invención, así como otros que serán evidentes, puede ser comprendida con más detalle, una descripción más particular de la invención resumida brevemente más arriba puede haber tenido como referencia la realización de la misma, que está ilustrada en las reivindicaciones anexas, que forman una parte de la presente memoria descriptiva. Nótese, sin embargo, que los dibujos ilustran únicamente una realización de la invención, y que, por lo tanto, no deben ser considerados como limitantes del ámbito de la invención, ya que pueden aplicarse a otras realizaciones igualmente eficaces.

La FIG. 1 es una ilustración esquemática de un aspecto de la divulgación.

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

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

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

La FIG. 5 es una ilustración esquemática de un procedimiento de regeneración del cartucho.

La FIG. 6 es una gráfica que muestra la variación en la concentración de hidróxido de litio durante cuatro series experimentales.

La FIG. 7 es una gráfica que muestra el voltaje de la celda durante el funcionamiento de la celda de electrolisis para la conversión del  $\text{LiCl}$  en  $\text{LiOH}$ .

La FIG. 8 es una gráfica que muestra la reducción en la eficacia de la corriente observada a diferentes concentraciones de salida de  $\text{LiOH}$ .

La FIG. 9 es una gráfica que muestra el consumo de energía para la producción de  $\text{LiOH}$  a diferentes concentraciones de salida de  $\text{LiOH}$ .

La FIG. 10 es una gráfica que ilustra que el pH de la solución de  $\text{LiOH}$  permanece más o menos constante hasta que la totalidad del hidróxido de litio se ha convertido en carbonato de litio. La brusca caída en el pH está asociada con la formación del bicarbonato de litio y la finalización de la reacción de carbonatación.

#### Descripción detallada

**DEFINICIONES.** Según se usa en el presente documento, los siguientes términos deben tener los siguientes significados:

El término "litio de alta pureza" o "litio altamente puro" significa litio en un exceso de pureza del 99,9 %.

El término "litio de pureza ultra alta" significa litio en un exceso de pureza del 99,999 %.

Según se usa en el presente documento, el término "una concentración total de carbonato de litio" incluye tanto carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) como bicarbonato de litio ( $\text{LiHCO}_3$ ) disueltos.

Según se usa en el presente documento, el término "aguas débiles" significa la solución filtrada de la recuperación del carbonato de litio, que tiene 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 de funcionamiento (calentamiento, enfriamiento y caudal), de las condiciones de funcionamiento y de los parámetros de diseño del sistema.

Según se usa en el presente documento, el término "aguas fuertes" significa la solución del reactor de carbonatación que tiene una concentración típica total de carbonato de litio que normalmente varía entre aproximadamente el 4,0 y el 5,0 % en peso, normalmente es de aproximadamente el 4,4 % en peso %, dependiendo del modo de funcionamiento (por ejemplo, calentamiento, enfriamiento, caudal), de las condiciones de funcionamiento y de los parámetros de diseño del sistema.

Preparación del carbonato de litio de alta pureza

En el presente documento se describen ampliamente los procedimientos para la producción de carbonato de litio de alta pureza ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). En una primera realización, el procedimiento incluye hacer reaccionar una solución acuosa que incluye  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica (tal como el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  que puede ser adquirido en un proveedor, por ejemplo, Chemetal, FMC, SQM u otros de dichos proveedores) con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a unas temperaturas por encima del punto de congelación de la solución, normalmente a entre aproximadamente  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  y  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , más particularmente alrededor de aproximadamente la temperatura ambiente, para producir una solución acuosa que incluye bicarbonato de litio ( $\text{LiHCO}_3$ ) y carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) disueltos en las mismas. La etapa de poner en contacto el carbonato de litio con dióxido de carbono es preferentemente a una temperatura tan baja como sea posible. En ciertas realizaciones, se emplea la temperatura más baja posible sin el uso de una energía externa para conseguir una temperatura alterada, por ejemplo, a la temperatura ambiente. Alternativamente, puede tratarse una solución de mena lixiviable que incluye litio con dióxido de carbono a una temperatura de entre aproximadamente  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  y  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , para generar de forma similar una solución que incluye tanto bicarbonato de litio como carbonato de litio. Dichas soluciones de bicarbonato de litio/carbonato de litio pueden usarse en los procedimientos descritos en el presente documento. Esta solución se denomina a menudo solución fuerte y puede tener, por ejemplo, una concentración de compuestos de litio de hasta aproximadamente  $45\text{ g/l}$ , normalmente tiene una concentración de al menos aproximadamente  $35\text{ g/l}$  a una temperatura de aproximadamente  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . La reacción puede llevarse a cabo en un único reactor, pero preferentemente se lleva a cabo en dos reactores agitados dispuestos en secuencia, o en series de reactores, que opcionalmente incluyen un sistema de refrigeración para mantener la temperatura de la reacción a una temperatura que está por encima del punto de congelación de la solución, preferentemente aproximadamente a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla del último de los reactores puede ser suministrada a un tanque de separación, donde pueden separarse entre sí el carbonato de litio no disuelto, las impurezas sólidas, la solución que contiene el bicarbonato de litio y el dióxido de carbono. Pueden usarse reactores de tanque agitado para la preparación de la mezcla, pero también pueden usarse otros reactores de contacto de gas-líquido-sólido. El sólido puede ser reciclado preferentemente al primero, u opcionalmente, al segundo reactor de carbonatación, si estuviera presente, donde pueden recuperarse los gases y retirarse de nuevo al reactor de carbonatación. En las realizaciones en las que se emplea más de un reactor de carbonatación, el dióxido de carbono recuperado puede ser reciclado a uno o más reactores de carbonatación. La corriente líquida puede ser suministrada después a un sistema de filtración que puede estar configurado para eliminar cualquier impureza insoluble que pudiera haber presente, tal como sílice, hierro, magnesio, calcio y compuestos similares. En ciertas realizaciones, la filtración puede utilizar una serie de filtros diseñados para eliminar progresivamente las partículas más finas, tales como, por ejemplo, unos filtros diseñados para eliminar las partículas que tienen unos diámetros de  $10\text{ }\mu\text{m}$ , de  $1\text{ }\mu\text{m}$ , de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ , de  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ , o en una realización alternativa, puede emplearse un sistema de microfiltración que es adecuado para impedir que el hierro (III) coloidal entre en contacto con el medio de intercambio iónico de la etapa posterior. Dicho sistema de microfiltración puede ser tangencial (conocido también como microfiltración de flujo paralelo) o perpendicular (conocido también como microfiltración de flujo a través).

La etapa de filtración está seguida por el uso de una resina de intercambio iónico divalente selectiva, para absorber los iones divalentes o trivalentes solubles, tales como magnesio, calcio, hierro y similares, mediante un intercambio iónico selectivo u otros procedimientos similares. Después de la eliminación de los iones divalentes o trivalentes solubles mediante un intercambio iónico selectivo, la temperatura de la solución puede elevarse después o extraer, o extraer parcialmente, de otro modo el  $\text{CO}_2$  para precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puro en una segunda zona, y preferentemente devolver al menos una parte de la solución a la zona de la reacción de carbonatación (los elementos 40, 45 y 50 de la FIG. 1) por razones económicas. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante la creación de un vacío y burbujeando un gas inerte tal como nitrógeno, aire, argón, o similares, a través de la solución. El dióxido de carbono puede ser recuperado y reciclado a la etapa de carbonatación. Las indeseables impurezas catiónicas monovalentes presentes permanecen en solución, y aproximadamente el  $85\%$  de la solución puede ser reciclado de nuevo a la etapa de dispersión del carbonato de litio al comienzo del procedimiento, y la solución sin reciclar es recuperada para su uso en la regeneración del medio de intercambio iónico. Durante la etapa de filtración del procedimiento, el carbonato de litio puede ser recuperado mediante los procedimientos adecuados, tales como una filtración rotatoria, una filtración de banda o similares. El carbonato de litio sólido recuperado puede ser sometido entonces a un lavado tal como un lavado a contracorriente, y puede incluir unas zonas de filtración individuales para la recuperación del filtrado (aguas débiles) y de las soluciones de lavado. Aproximadamente el  $15\%$  de la solución de lavado puede ser eliminada y combinada con la solución reciclada de carbonato de litio y suministrada de nuevo a la etapa inicial de dispersión del carbonato de litio.

La resina de intercambio iónico captura principalmente iones divalentes, tales como, calcio y magnesio; sin embargo, otros iones divalentes que están presentes también pueden ser capturados por la resina de intercambio iónico. La etapa final de filtración incluye un sistema de filtración selectiva del hierro (III), que puede impedir que el hierro (III) entre en contacto con el medio de intercambio iónico. Esto es significativo debido a que si no se elimina el hierro (III) antes de entrar en contacto con la resina de intercambio iónico y es capturado por la resina de intercambio iónico, es difícil desplazarlo de las resinas de intercambio iónico mediante los procedimientos convencionales de regeneración de las resinas de intercambio iónico. Una vez agotada la capacidad de la resina de intercambio iónico, la solución puede cambiarse a una segunda columna de intercambio iónico para continuar la filtración de la solución y la captura de los iones divalentes.

Pureza del carbonato de litio

En ciertas realizaciones, la pureza del carbonato de litio puede ser controlada a través de la proporción del reciclado que se extrae de las aguas débiles (es decir, la cantidad de filtrado que se extrae de la separación del carbonato de litio). En ciertas realizaciones, las aguas débiles pueden tener una concentración de carbonato de litio de aproximadamente 15 g/l. Según varía la proporción de extracción entre aproximadamente el 100 % y el 0 %, crece la cantidad de cationes monovalentes solubles y de algunos aniones en la solución de reciclado. Por lo tanto, a unas mayores proporciones de extracción, puede obtenerse un producto de carbonato de litio de mayor pureza. Por ejemplo, se ha averiguado que a una proporción de extracción de aproximadamente el 15 %, puede obtenerse un carbonato de litio 99,999 % puro. De forma análoga, una proporción de extracción de menos de aproximadamente el 5 % normalmente da como resultado la producción de un carbonato de litio de aproximadamente un 99,9 % de pureza, que es suficiente para la producción de carbonato de litio de calidad electroquímica/para baterías. Adicionalmente, el grado de lavado influye en gran medida en la pureza del producto de carbonato de litio y en su pureza final. Pueden usarse diferentes proporciones de lavado para la producción del producto para producir diferentes calidades de pureza del producto.

El funcionamiento del sistema de intercambio iónico se ve fuertemente influenciado por la velocidad de la solución fuerte a través del intercambio iónico y mediante una variación en la velocidad de la solución fuerte, puede obtenerse un carbonato de litio con una pureza variable.

En ciertas realizaciones, la granulometría y la morfología del carbonato de litio pueden ser gestionados mediante el aumento del grado de agitación y del tiempo de permanencia en el recipiente de precipitación. Según se usa en el presente documento, la granulometría se refiere generalmente al tamaño de partícula, y la morfología se refiere generalmente a la forma de los compuestos de carbonato de litio. En general, es necesaria una agitación suficiente para asegurar que las partículas insolubles están suspendidas en la solución, sin embargo, una agitación excesiva puede dar como resultado, en ciertas realizaciones, una disminución en el tamaño medio de partícula. Un aumento en la agitación puede conseguirse aumentando las velocidades de recirculación. Alternativamente, también puede aumentarse mediante la adición de un agitador mecánico en el recipiente de precipitación. En ciertas realizaciones, el tiempo de permanencia puede ser aumentado o disminuido bien mediante el volumen de líquido contenido en el recipiente o bien mediante la alteración del caudal. En ciertas realizaciones, el recipiente puede tener un tamaño fijo; sin embargo, puede usarse la cantidad o la velocidad de la 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 grado, la morfología de las partículas de carbonato de litio. Además, en ciertas realizaciones, la morfología del carbonato de litio puede ser modificada mediante la adición de varios iones metálicos a la mezcla, lo que provoca un crecimiento cristalino alterado. En ciertas realizaciones, las partículas de carbonato de litio pueden tener un diámetro medio de menos de aproximadamente 100 µm, como alternativa de menos de aproximadamente 50 µm, como alternativa de menos de aproximadamente 10 µm.

El procedimiento descrito más arriba no elimina el fosfato ni el borato del producto de carbonato de litio, ya que tanto los fosfatos como los boratos normalmente precipitan con el carbonato de litio. Por lo tanto, se contempla que, en ciertas realizaciones, puedan eliminarse los fosfatos y los boratos de las aguas duras de bicarbonato de litio haciendo pasar las aguas a través de un medio de adsorción de fosfato tal como alúmina, o mediante la utilización de un medio de intercambio iónico adecuado tal como AMBERLITE™ IRA743 o, como alternativa, mediante una extracción con disolvente.

El contenido inicial de sulfato en el carbonato de litio de calidad técnica obtenido a partir de salmueras es normalmente de aproximadamente 100 ppm. En ciertas realizaciones, la concentración de sulfato en el carbonato de litio de alta pureza puede ser reducida en un único pase hasta únicamente 10 ppm, asumiendo una proporción de reciclado de las aguas débiles de aproximadamente un 85 %. La concentración de sulfato en el carbonato de litio puede ser reducida adicionalmente mediante un reciclado adicional del carbonato de litio a lo largo de la totalidad del procedimiento. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, una corriente de producto de carbonato de litio que ha experimentado dos ciclos a través del procedimiento descrito más arriba dos veces puede tener una concentración de sulfato de menos de aproximadamente 1 ppm.

En ciertas realizaciones, una metodología alternativa para reducir la concentración de sulfato es aumentar la proporción de extracción hasta entre aproximadamente un 50 y un 100 %, en lugar del procedimiento más óptimo de entre el 10 y el 35 %.

Filtración del carbonato de litio

El carbonato de litio puede ser filtrado con un filtro de banda a una temperatura de entre aproximadamente 90 °C y 100 °C, como alternativa a entre aproximadamente 92 °C y 95 °C, en un filtro con un distribuidor diseñado especialmente. La torta del filtro puede ser lavada a contracorriente para asegurar que el carbonato de litio más puro entra en contacto con agua desionizada reciente. El agua de lavado es recuperada y puede usarse para lavar el carbonato de litio de menor pureza. Este agua puede usarse para lavar el carbonato de litio múltiples veces para minimizar la disolución del carbonato de litio en el agua. La etapa de reciclado del agua puede ser particularmente

importante si el agua pura es escasa. El lavado final del carbonato de litio sólido es con agua caliente desionizada, que puede ser suministrada a través de una o más de una boquilla de pulverización, a una temperatura de entre aproximadamente 80 °C y 95 °C, como alternativa a una temperatura de aproximadamente 90 °C. En ciertas realizaciones se ha determinado que el lavado del producto de carbonato de litio con agua a unas temperaturas mayores de aproximadamente 95 °C da como resultado que el agua vuelve a ser vapor y el lavado no es eficaz. En ciertas realizaciones, el primer lavado se completa en un modo de reciclado, el agua de lavado del lavado final es añadida al sistema de reciclado del agua de lavado, permitiendo así el uso, pero no el consumo, de un volumen mucho mayor de agua. Como consecuencia del reciclado del agua de lavado, se produce una extracción del agua de lavado y puede añadirse una parte del reciclado del agua de lavado a las aguas débiles al recipiente de dispersión del carbonato de litio. En ciertas realizaciones, la primera agua de lavado se pone en contacto con el carbonato de litio sólido a entre 50 y 90 °C.

Una vía directa para la generación de carbonato de litio de alta pureza

En una realización de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de cloruro de litio de alta pureza a partir de una solución de cloruro de litio que contiene hasta aproximadamente un 1 % en peso de litio. En ciertas realizaciones, la solución que contiene el cloruro de litio puede ser una salmuera geotérmica u otra solución de salmuera u otra solución que contiene cloruros. La etapa uno del procedimiento incluye el tratamiento de la solución de cloruro de litio para ajustar el pH a entre aproximadamente 8 y 12, como alternativa a entre aproximadamente 10 y 12, como alternativa a entre aproximadamente 10 y 11 con una base, tal como, por ejemplo, cal, hidróxido de sodio, amoníaco o similares) para precipitar las sales de calcio, de manganeso o de cinc. La solución se trata después opcionalmente con una solución de carbonato de sodio o con las aguas débiles obtenidas a partir de la extracción de la solución de las aguas débiles. La solución de cloruro de litio es suministrada a continuación al medio de intercambio iónico, que es operativo para eliminar las cantidades traza de iones divalentes (normalmente del orden de partes por billón, o ppb) y después a una columna secundaria que es operativa para eliminar cualquier compuesto de borato presente. Después, el cloruro de litio es concentrado mediante una evaporación o mediante una combinación o una ósmosis inversa y una evaporación térmica (incluyendo mediante una evaporación natural a partir de un estanque de evaporación), para producir una solución muy concentrada de cloruro de litio, que tiene una solución de cloruro de litio de hasta aproximadamente un 42 % en peso cloruro de litio (la concentración exacta depende de la temperatura). Durante el procedimiento, la concentración de cloruro de sodio en la solución puede reducirse desde más de 10.000 ppm hasta menos de 1.000 ppm.

La solución de cloruro de litio resultante, que preferentemente tiene una concentración de LiCl de menos de 1.000 ppm, puede hacerse reaccionar después a bajas temperaturas con una mezcla gaseosa de amoníaco y dióxido de carbono para producir carbonato de litio de alta pureza. Después puede aumentarse la temperatura de la solución para desgasificar la solución, generando así los gases amoníaco y ácido clorhídrico. Estos gases se separan mediante procedimientos conocidos o mediante membranas.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos de litio de alta pureza, en el que el procedimiento incluye las siguientes etapas:

- (1) el suministro de una corriente de cloruro de litio purificado, que tiene una concentración aproximada de cloruro de litio del 40 % en peso, a un electrolizador equipado bien con una membrana o bien con un separador para impedir la migración de los cationes, tales como sodio, litio y potasio, y la migración de los aniones, tales como cloruro, en la dirección del electrodo negativo;
- (2) la aplicación de una densidad de corriente de hasta aproximadamente 8.000 A/m<sup>2</sup> al electrolizador en el que se genera cloro en el ánodo y se genera hidrógeno en el cátodo, y se produce una solución que incluye hidróxido de litio en el compartimento del cátodo (en el que la solución de hidróxido de litio tiene una concentración de aproximadamente el 4 % en peso);
- (3) el enfriamiento de la solución de hidróxido de litio y el suministro de la solución, junto con dióxido de carbono, a un reactor de carbonatación en el que el hidróxido de litio es convertido directamente en bicarbonato de litio;
- (4) la separación de la solución que contiene el bicarbonato de litio del gas y/o de cualquier carbonato de litio sólido formado;
- (5) el filtrado de la solución de bicarbonato de litio para eliminar las impurezas traza, tales como, por ejemplo, hierro, sílice, magnesio, manganeso, calcio y estroncio;
- (6) opcionalmente, hacer pasar la solución a través de una columna de intercambio iónico para eliminar los iones divalentes que pudiera haber presentes; y
- (7) el suministro de la solución a un reactor de precipitación donde la solución se calienta a una temperatura de hasta aproximadamente 95 °C para precipitar el carbonato de litio altamente puro.

En ciertas realizaciones, al menos una porción de la solución de filtrado puede ser reciclada de nuevo al compartimento del cátodo del electrolizador.

Procedimiento para la preparación de productos químicos de alta pureza para baterías

5 Con el carbonato de litio de alta pureza obtenido mediante cualquiera de los procedimientos descritos más arriba, pueden fabricarse productos químicos de alta pureza haciendo reaccionar este carbonato de litio de alta pureza con unos productos químicos específicos. Según se ha establecido previamente, el "carbonato de litio de alta pureza" se refiere a cualquier carbonato de litio que tenga una pureza de al menos aproximadamente el 99,9 %. Algunos ejemplos de reacciones incluyen las siguientes:

- 10 (1) hacer reaccionar el carbonato de litio de alta pureza con HF para producir una solución de fluoruro de litio, seguido de la reacción con PF<sub>5</sub> para producir LiPF<sub>6</sub>;
- 15 (2) hacer reaccionar el carbonato de litio de alta pureza con HF gas en un reactor de lecho fluido para producir LiF altamente puro y seco;
- (3) hacer reaccionar el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de alta pureza con MnO<sub>2</sub> electrolítico para producir LiMnO<sub>2</sub> de alta pureza;
- 20 (4) hacer reaccionar el carbonato de litio de alta pureza con óxido de cobalto (CoO<sub>2</sub>) para producir óxido de litio y cobalto de alta pureza;
- (5) hacer reaccionar el carbonato de litio de alta pureza con fosfato férrico para producir fosfato de litio y hierro;
- 25 (6) hacer reaccionar el carbonato de litio de alta pureza con ácido fosfórico para producir precursores para baterías, tales como LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, que a su vez pueden hacerse reaccionar con óxidos de hierro para dar polvos de cátodo de fosfato de litio y hierro;
- 30 (7) hacer reaccionar el carbonato de litio de alta pureza dispersado en agua desionizada con ácido clorhídrico gaseoso con cloruro de litio de pureza ultra alta;
- (8) un procedimiento para producir sales de electrolitos altamente puros: (a) triflato, (b) perclorato, (c) LiASF<sub>5</sub>, (d) LiBF<sub>3</sub> y cualquier otro y (e) bis(oxalato)borato de litio;
- 35 (9) la producción de hidróxido de litio altamente puro: (a) la electrolisis de una solución de bicarbonato de litio, mediante la dispersión de carbonato de litio de alta pureza en agua y haciéndolo reaccionar con dióxido de carbono (b) la electrolisis de una solución de cloruro de litio de alta pureza producida haciendo reaccionar el carbonato de litio de alta pureza y ácido clorhídrico y (c) la electrolisis del sulfato de litio producido a partir de carbonato de litio de alta pureza y ácido sulfúrico, para producir una solución de hidróxido de litio altamente puro.

40 En ciertas realizaciones, la preparación del hidróxido de litio de alta pureza incluye el suministro de un haluro de litio a una celda electroquímica en la que el hidróxido de litio de alta pureza es producido mediante una electrolisis, mientras que también se producen cloro e hidrógeno gaseosos.

45 En otras realizaciones, se suministra una sal de litio, por ejemplo, bicarbonato de litio o nitrato de litio, a una celda electroquímica en la que es electrolizada en agua para producir hidróxido de litio de alta pureza, hidrógeno gaseoso y bien H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o bien HNO<sub>3</sub>, respectivamente.

50 Alternativamente, puede suministrarse sulfato de litio a una celda electroquímica y electrolizarse en agua para producir hidróxido de litio de alta pureza, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e hidrógeno gaseoso.

55 En una realización, se hace reaccionar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de alta pureza con HF para producir dos moles de fluoruro de litio de alta pureza y dióxido de carbono. El fluoruro de litio altamente puro se hace reaccionar después con PF<sub>5</sub> para producir un producto de LiPF<sub>6</sub> de alta pureza.

En otra realización, se hace reaccionar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de alta pureza con 2 equivalentes molares de HBF<sub>4</sub> para producir 2 moles de LiBF<sub>4</sub> de alta pureza, así como CO<sub>2</sub> y agua.

60 En una realización alternativa, se hace reaccionar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de alta pureza con 2 equivalentes molares de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H para producir dos moles de Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) de alta pureza, así como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

En una realización alternativa, se hace reaccionar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de alta pureza con 2 equivalentes molares de HClO<sub>4</sub> para producir dos moles de LiClO<sub>4</sub>, así como dióxido de carbono y agua.

65 Regeneración de la resina de intercambio iónico

En otro aspecto de la divulgación, se proporcionan procedimientos para la regeneración de la resina de intercambio iónico.

Según se usa en el presente documento, el término "resina" se refiere a una matriz de poliestireno reticulada con divinilbenceno (DVB) sustituido con grupos activos de ácido aminofosfónico o imido acético débilmente débiles conocidos con diversos nombres comerciales, tales como, Amberlite® IRC-74617471748, Purolite® S 930, Purolite® S 940, Purolite® S 950, LEWATIT® TP-260, IONAC® SR- 5, y similares.

Una realización 400 de un procedimiento de regeneración de intercambio iónico, mostrado en la FIG. 4, como sigue:

- (1) desplazar la solución fuerte de la resina en la etapa 400 poniendo en contacto con agua desionizada a un bajo caudal para impedir la mezcla;
- (2) opcionalmente eliminar los sólidos y cualquier resina deteriorada (éstos se recuperan mediante una filtración a la salida de la columna) haciendo pasar un retrolavado de agua fluidificante de la resina (es decir, aproximadamente 1,5 volúmenes de lecho en un caudal inverso);
- (3) eliminar los iones divalentes de la resina mediante el tratamiento con un ácido en la etapa 420, por ejemplo, mediante la adición de ácido clorhídrico diluido (es decir, una concentración de menos del 10 %);
- (4) empapar la columna con ácido en la etapa 430 durante un periodo de aproximadamente 30 minutos;
- (5) aclarar la resina de la etapa 440 con desionizada hasta que se alcance un pH de 5 para desplazar y diluir el ácido de la columna;
- (6) opcionalmente, tratar la columna con una base para reactivar la resina en la etapa 450 mediante la adición de NaOH diluido a la columna;
- (7) aclarar la resina con aguas débiles para desplazar y diluir el NaOH de la columna;
- (8) el suministro puede ser devuelto a la carga con la solución de las aguas fuertes en un modo de flujo descendente;
- (9) combinar las soluciones de aclarado y reciclar las soluciones a través de una ósmosis inversa para su reutilización; y
- (10) opcionalmente, las soluciones de lavado de las etapas (3) y (5) pueden ser recicladas.

En una realización alternativa de la invención, se proporciona un procedimiento como sigue:

- (1) desplazar la solución fuerte de la resina mediante la adición de agua desionizada a un bajo caudal;
- (2) opcionalmente, eliminar los sólidos desplazados y cualquier resina deteriorada de la resina haciendo pasar un retrolavado;
- (3) tratar la columna con un ácido para eliminar los iones divalentes mediante la adición de ácido clorhídrico diluido (por ejemplo, HCl que tiene una concentración de menos de aproximadamente el 10 %);
- (4) lavar la resina hasta que se alcance un pH de aproximadamente 5 para desplazar y diluir el ácido de la columna;
- (5) regenerar el medio de intercambio iónico poniéndolo en contacto con el extracto de las aguas débiles (que tienen una concentración de hasta aproximadamente 14 g/l de carbonato de litio y de bicarbonato de litio);
- (6) aclarar la resina con agua desionizada para desplazar y diluir la columna;
- (7) opcionalmente, las soluciones de aclarado pueden combinarse y reciclarse a través de una ósmosis inversa para su reutilización; y
- (8) opcionalmente, las soluciones de las etapas (3) y (5) pueden ser recicladas.

#### Reciclado de los microfiltros

Los microfiltros son caros y frecuentemente se quedan bloqueados con impurezas. Por lo tanto, es necesario reciclarlos. Se han desarrollado numerosos procedimientos para el reciclado del filtro: los procedimientos preferidos de reciclado son el uso de ácido cítrico para disolver el hierro, lo que permite el reciclado selectivo del hierro del filtro. También pueden usarse otros compuestos para conseguir este mismo resultado, tales como EDTA sódico. Sin



embargo, es más eficaz utilizar una solución de un ácido fuerte, tal como ácido nítrico (que tenga una concentración de las soluciones de aproximadamente entre el 1 y el 10 %) para reciclar el filtro. Para impedir la contaminación, los filtros se aclaran después concienzudamente antes de ponerse de nuevo en funcionamiento.

## 5 Ejemplos

Los Ejemplos relacionados con la Fig. 1 son aspectos de la divulgación útiles para la comprensión de la invención.

Ejemplo nº 1 - Producción de carbonato de litio

10 Haciendo referencia ahora a la **FIG. 1** y a la **FIG. 2**, 40 es la dispersión; 45 es el primer reactor, 50 es el segundo reactor, 55 es el tanque de CO<sub>2</sub>, 60 es el tanque de separación de gas/sólido/líquido (desgasificador), 65 es las bolsas de filtro, 70 es los cartuchos del filtro, 75 es las columnas de resina, 80 es el precipitador, 85 es el filtro de fieltro, 90 es el secador, **1** es la corriente impura de carbonato, **2** es la corriente de suministro del primer reactor, **3** es la línea de suministro de CO<sub>2</sub> al primer reactor, **4** es la línea de suministro de CO<sub>2</sub> al segundo reactor, **5** es la segunda corriente de suministro del reactor, **6** es la corriente de transferencia al decantador, **7** es la corriente de retorno de carbonato al primer reactor, **8** es el primer reciclado de dióxido de carbono, **9** es la corriente de bicarbonato que es suministrada a las bolsas de filtro de filtración gruesa (tales como las bolsas de filtración de líquidos proporcionadas por Eaton-GAF), **10** es la corriente de bicarbonato que es suministrada a los filtros con cartuchos de filtración finos (tales como los filtros de cartucho de calidad esterilizante Aervent disponibles en Millipore), **11** es la corriente de bicarbonato que es suministrada a la resina, **14** es el bicarbonato al precipitador, **15** es la corriente de recirculación del intercambiador, **16** es una corriente mixta que incluye el sistema de reticulación más la corriente de bicarbonato que es suministrada al precipitador, **17** es la corriente de evaporación de CO<sub>2</sub>, **18** es la línea de retorno del CO<sub>2</sub> al tanque 55, **19** es la corriente de carbonato (que puede incluir carbonato, bicarbonato o una combinación de los mismos) suministrada al filtro, **20** es la corriente de carbonato que es suministrada al secador, **21** es las aguas débiles que son recicladas a la dispersión, **22** es el agua de lavado reciclada que es reciclada a la dispersión y **23** es la extracción del agua de lavado.

Haciendo referencia ahora a la **FIG. 2**, **95** es un tanque de mezcla en el que la corriente reciclada **126** se mezcla con la corriente de suministro **124**, **100** es un electrolizador que incluye una división **105** entre los compartimentos del cátodo y del ánodo, lo que puede conseguirse con 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 el suministro de cloro gaseoso, **128** es el suministro de agua, **129** es el suministro de hidrógeno gaseoso, **130** es la corriente reciclada de hidróxido de litio y **131** es la corriente del producto de hidróxido de litio de la electrolisis.

35 Los procedimientos mostrados en la **FIG. 1** y en la **FIG. 2** son como sigue:  
 el procedimiento comienza en el tanque de dispersión 40, que puede incluir 3 entradas. Aproximadamente el 85 % del suministro entra a través de la línea **21** en forma de aguas débiles, que pueden ser refrigeradas a través de un medio conocido, tal como un intercambiador de calor, hasta la temperatura deseada. La línea de suministro 21 puede tener una concentración de carbonato/bicarbonato de litio de aproximadamente 15 g/l. El caudal en masa de la línea 21 en el tanque 40 es de aproximadamente 1.428 kg/h. Aproximadamente el 15 % del suministro es suministrado al tanque 40 a través de la línea **22** en forma de agua de lavado reciclada, que puede ser refrigerada hasta la temperatura deseada mediante un medio conocido. Esta solución de la línea 22 puede tener una concentración de carbonato/bicarbonato de litio de aproximadamente 7 g/l y puede ser suministrada a un caudal en masa de aproximadamente 252 kg/h. El carbonato de litio en bruto puede ser suministrado a través de un alimentador de tornillo **1** a una velocidad de aproximadamente 30 g/l y un caudal en masa de aproximadamente 1.680 kg/h, en unas condiciones de funcionamiento normales. Las tres entradas del tanque 40 se mezclan con una agitación suficiente para mantener el carbonato de litio insoluble en forma de un sólido dispersado uniformemente por todo el tanque. Un ejemplo de tiempo de permanencia es de 11 minutos. La solución es bombeada después desde el tanque 40 a través de la línea **2** hacia el primer reactor 45, en el que se suministra CO<sub>2</sub> gaseoso a través de la línea 3 y se transforma en bicarbonato de litio, y por lo tanto hace soluble el litio.

Haciendo referencia a la **FIG. 3**, se proporciona un ejemplo de un reactor, que puede ser similar a, o el mismo que, el primer y el segundo reactor **45** y **50**, donde puede generarse dicha transformación al bicarbonato de litio. En ciertas realizaciones, la solución de carbonato de litio es suministrada al reactor a través de la línea **202** y el dióxido de carbono gaseoso es suministrado al reactor a través de la línea **204**. El reactor 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 puede incluir varias placas que separan las diversas secciones, tales como la placa **222**, que separa la primera y la segunda sección, la placa **224**, que separa la segunda y la tercera sección, la placa **226**, que separa la tercera y la cuarta sección y la placa **228**, que separa la cuarta y la quinta sección. El reactor también puede incluir un agitador **228**, ubicado en el recipiente de reacción, de forma que el agitador es capaz de proporcionar una mezcla suficiente al carbonato de litio y el dióxido de carbono. El agitador **228** puede incluir diversas palas o proyecciones **229** diseñadas para proporcionar una mezcla exhaustiva. El reactor también puede incluir unos deflectores **220**. El exceso de dióxido de carbono sale del reactor a través de la línea **230** y la solución puede ser eliminada a través de **232**.

65 El caudal de dióxido de carbono al reactor puede ser de al menos aproximadamente 200 l/min, como alternativa de al

menos aproximadamente 250 l/min. Generalmente, se proporciona al menos un equivalente molar de dióxido de carbono, más preferentemente se proporciona un poco más de un equivalente molar (es decir, al menos aproximadamente 1,05 molar), como alternativa se proporciona más de aproximadamente 1,1 equivalentes molares.

El carbonato de litio sólido puede ser reciclado desde el fondo del desgasificador 60 a través de la línea 7 hacia el fondo del 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. La solución del primer reactor 45 puede suministrarse después a través de la línea 5, opcionalmente a través de un intercambiador de calor, al segundo reactor 50 a un caudal de entre aproximadamente 1.600 kg/h y aproximadamente 1.700 kg/h. En ciertas realizaciones, el caudal es de al menos aproximadamente 1.500 kg/h. Puede usarse un intercambiador de calor para refrigerar el fluido hasta una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente. La línea 4 suministra CO<sub>2</sub> a un segundo reactor 50 a un caudal de al menos aproximadamente 100 l/min, como alternativa de al menos aproximadamente 120 l/min, como alternativa de aproximadamente 135 l/min. En ciertas realizaciones, esto se produce a una presión que es ligeramente superior a la presión atmosférica, pero también puede llevarse a cabo con una producción mayor a una presión aumentada. Los volúmenes de funcionamiento del primer y del segundo reactor pueden ser de aproximadamente 500 litros cada uno, aunque también pueden usarse unos reactores que tengan unos volúmenes de funcionamiento diferentes. La solución puede ser refrigerada hasta una temperatura de aproximadamente 20 °C y suministrada al segundo reactor 50 a través de la línea 5. El calor de la reacción que se produce en el segundo reactor 50 aumenta la temperatura en entre aproximadamente 1 y 2 °C. La línea 4 suministra CO<sub>2</sub> gaseoso al reactor 50 a un caudal de aproximadamente 135 l/min de caudal. El segundo reactor 50 puede ser un reactor de etapas similar al primer reactor 45. La temperatura en el reactor 50 puede aumentar en aproximadamente 1 °C como resultado de la reacción química. El funcionamiento del segundo reactor 50 a una temperatura por debajo de aproximadamente 20 °C permite la adición de una mayor solubilidad del carbonato de litio en la solución, lo que a su vez puede dar lugar a una mayor productividad (es decir, una mayor producción y un rendimiento más alto). La solución que contiene el bicarbonato es transferida 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 los líquidos. Los sólidos pueden ser bombeados en forma de una suspensión a través de la línea 7 al primer reactor 45. Los gases, que pueden incluir CO<sub>2</sub>, pueden ser separados y suministrados a través de la línea 8, que puede reciclar el gas al tanque de CO<sub>2</sub> 55 y suministrarlo de nuevo bien al primer o bien al segundo reactor 45 o 50. El bicarbonato líquido es bombeado a través de la línea 9 a través de al menos uno, y preferentemente dos, filtros mecánicos 65. El filtro mecánico puede incluir múltiples filtros individuales con unos tamaños variables, que incluyen un primer filtro que comprende una bolsa de filtro de 10 µm, un segundo filtro que comprende una bolsa de filtro de 1 µm. La solución de bicarbonato de litio filtrada puede ser suministrada al segundo filtro mecánico 70, que puede incluir uno o más cartuchos de filtro, por ejemplo, un primer cartucho que comprende un filtro de 0,2 µm y un segundo cartucho que comprende un cartucho de 0,3 µm. El segundo cartucho puede estar configurado para impedir que se suministre hierro en el sistema de intercambio iónico 75. El procedimiento de regeneración del cartucho se analiza a continuación. La solución líquida que contiene el bicarbonato de litio puede ser bombeada a través de la línea 11 hasta la columna de la resina de intercambio iónico 75. La resina de intercambio iónico puede eliminar los iones metálicos solubles divalentes que pasan a través de las bolsas de filtro 65 y de los cartuchos de filtro 70. En ciertas realizaciones, el intercambio iónico 75 puede incluir dos columnas, una columna que está en funcionamiento y una segunda columna que está siendo regenerada. Las columnas de intercambio iónico pueden ser intercambiadas entre funcionamiento y regeneración cuando el medio de funcionamiento se satura. La solución filtrada del sistema de intercambio iónico es suministrada a través de la línea 14 al precipitador 80. El precipitador 80 puede calentarse opcionalmente mediante un sistema de recirculación que puede incluir un intercambiador de calor. La solución del precipitador 80 puede ser suministrada desde el fondo del tanque y bombeada a través de la línea 15 para volver a la línea 16. La solución de la columna de intercambio iónico 75 puede ser combinada en la línea 16 con la solución caliente de la línea 15 y suministrada al precipitador 80. El precipitador 80 puede estar agitado por el flujo de la línea 16. Opcionalmente, el precipitador 80 puede incluir un agitador. La solución del precipitador 80 puede ser mantenida a una temperatura de aproximadamente 95 °C, lo que facilita la separación del CO<sub>2</sub> del bicarbonato. El carbonato sólido sale del precipitador 80 a través de un rebosadero y el CO<sub>2</sub> puede ser refrigerado y recuperado a través de la línea 17. El dióxido de carbono gaseoso puede ser reciclado a través de la línea 18 a los dos reactores, 45 o 50. Una corriente de producto que incluye aproximadamente un 90 % de carbonato de litio en peso puede ser bombeada a través de la línea 19 hasta la banda de filtro 85. Las aguas débiles pueden ser recuperadas en un sistema de bandejas a vacío y pueden ser refrigeradas y bombeadas a través de la línea 21 hasta el tanque de dispersión 40. Una parte de estas aguas puede ser almacenada para la regeneración de la resina. El primer lavado puede llevarse a cabo con la misma agua de lavado reciclada. El segundo lavado puede realizarse con agua desionizada a una temperatura de aproximadamente 92 °C. El agua de cada lavado puede combinarse en el mismo tanque para su reutilización. Este agua puede ser refrigerada y bombeada al tanque de dispersión 40. Existe una línea de extracción 23 de este agua.

Haciendo referencia a la **FIG. 2**, la corriente de suministro del cloruro de litio 124, que tiene una concentración de entre aproximadamente el 10 y el 40 %, puede ser suministrada al tanque 95. El cloruro de litio puede proceder de un procedimiento de extracción, que incluye salmueras geotérmicas u otras. El cloruro de litio del tanque 95 puede ser suministrado a través de la línea 125 al electrolizador 100. La solución efluente de cloruro de litio del electrolizador 100 puede ser reciclada de nuevo al tanque 95 a través de la línea 126, mientras que el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso salen del electrolizador a través de las salidas 127 y 129, respectivamente. El agua es suministrada al electrolizador 100 a través de la línea 128. El hidróxido de litio puede ser reciclado a través de la línea 130 al electrolizador 100, la corriente del producto de hidróxido de litio 131 puede ser recogida. En el electrolizador 100, los iones de litio migran desde el compartimento del ánodo hasta el compartimento del cátodo por medio de fuerzas de

migración y de difusión.

Ejemplo nº 2 - Carga de la resina en la columna

5 La resina se carga en la columna, como sigue. En primer lugar, se mezclan en un barril de 208 l la resina Purolite® S 940 con agua desionizada. A una columna que tiene un volumen de aproximadamente 1.060 l se añadió aproximadamente ½ volumen de agua desionizada. Mediante el uso de un embudo se añaden manualmente la resina y el agua desionizada a la columna. Según sea necesario se abre la válvula del fondo de la columna para vaciar un poco de agua. Las etapas se repiten hasta que se han introducido aproximadamente 440 l de resina en la columna.

10

Ejemplo nº 3 - Regeneración de la resina

En una realización de la presente invención, un procedimiento para la regeneración de la resina de intercambio iónico se proporciona, como sigue:

15

(1) las aguas fuertes se eliminan de la solución de desplazamiento y se colocan en un tanque contenedor; las aguas fuertes se sustituyen por aproximadamente 1 volumen de lecho de agua desionizada que es bombeada a la parte superior de la columna a una velocidad de entre aproximadamente 2 y 4 volúmenes de lecho/hora;

20

(2) la resina es desempaquetada con agua desionizada y la columna se rellena desde el fondo de la columna con aproximadamente 1,5 volúmenes de lecho de agua a una velocidad 1,2 volúmenes de lecho/hora;

25

(3) el pH de la solución de la columna se reduce para forzar a las esferas de resina a liberar los elementos metálicos retenidos y la columna se rellena con 2 volúmenes de lecho de una solución de HCl que tiene una concentración de entre aproximadamente el 1-8 %, preferentemente del 4 %, a una velocidad de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/hora

30

(4) el ácido se deja en su sitio durante aproximadamente 30 minutos;

35

(5) se repiten las etapas (3) y (4);

(6) la columna se aclara con aproximadamente 2,1 volúmenes de lecho de agua desionizada a una velocidad de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/h hasta que el pH de la columna se aproxime al pH neutro

40

(7) la columna se aclara con aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho de una solución de sosa cáustica que tiene una concentración de entre aproximadamente el 2 y el 4 % a una velocidad de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/h para convertir de nuevo la resina en su forma activa, para permitir la captura de iones multivalentes

(9) se hacen circular aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho de las aguas débiles de  $\text{LiHCO}_3$  a una velocidad de aproximadamente 2,4 volúmenes de lecho/h a través de la columna para sustituir los iones de  $\text{Na}^+$  por los de  $\text{Li}^+$

45

(10) las aguas fuertes que se transfirieron temporalmente a un tanque contenedor durante la etapa de desplazamiento se devuelven a la columna a una velocidad de aproximadamente 1,2 volúmenes de lecho/hora

Ejemplo nº 4

Los filtros de cartucho son muy caros y deberían usarse sólo una vez antes de su sustitución, ya que el plástico que rodea al filtro y las conexiones de los cartuchos son frágiles. En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la regeneración *in situ* de los cartuchos. Todas las etapas se llevarán a cabo en flujo inverso. Haciendo referencia a la **FIG. 5**, se muestra el procedimiento 500.

50

(1) la primera etapa de aclarado 510, se hacen circular aproximadamente 200 l de agua desionizada a través de los cartuchos de microfiltración que tienen un tamaño de, por ejemplo, aproximadamente 2 pulgadas por 40 pulgadas, para la eliminación de las partículas sólidas;

55

(2) en la etapa de tratamiento con un ácido 520, se añaden aproximadamente 5 l de una solución al 20 % de  $\text{HNO}_3$  a aproximadamente 200 l de agua desionizada y se hacen circular a través de los cartuchos;

60

(3) en la segunda etapa de aclarado 530, se hacen circular aproximadamente 200 l de agua desionizada a través de los cartuchos para eliminar el ácido;

65

(4) en la etapa de tratamiento con una base 540, se añaden aproximadamente 290 ml de una solución al 50 % de una base fuerte, tal como hidróxido de sodio o las aguas débiles, a aproximadamente 200 l de agua desionizada y se bombean a través de los cartuchos; y

(5) en la tercera etapa de aclarado 550, se hacen recircular aproximadamente 200 l de agua desionizada a través de los cartuchos para eliminar la sosa cáustica.

5 En otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de carbonato de litio de alta pureza sin convertir en primer lugar el cloruro de litio en carbonato de litio sólido, como sigue:

(1) se suministra una corriente purificada de cloruro de litio con una concentración aproximada de cloruro de litio del 40 % en peso a un electrolizador equipado bien con una membrana o bien con un separador;

10 (2) se aplica una corriente al electrolizador y se genera cloro en el ánodo, se genera hidrógeno en el cátodo y se produce una solución de más del 4 % en peso de hidróxido de litio en el compartimento del cátodo;

15 (3) la solución de hidróxido de litio se enfría y se suministra, junto con dióxido de carbono, a un reactor de carbonatación donde es convertida directamente en bicarbonato de litio;

(4) la solución se separa del gas y de cualquier carbonato de litio sólido formado;

20 (5) la solución de bicarbonato de litio se filtra para eliminar las impurezas traza que incluyen impurezas tales como hierro, sílice y otras;

(6) opcionalmente, la solución se hace pasar a través de una columna de intercambio iónico para eliminar los iones divalentes;

25 (7) la solución es suministrada a un reactor de precipitación y calentada a una temperatura de aproximadamente 95 °C para precipitar el carbonato de litio altamente puro; y

(8) la solución es reciclada de nuevo al compartimento del cátodo para el electrolizador.

Ejemplo nº 5 - Efecto de la corriente

30

Prueba nº 1: las condiciones de la prueba se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Tabla 1**

Parámetros	Valores medianos
Corriente	76,8 A
Densidad de la corriente	6.000 A/m <sup>2</sup>
Voltaje	5,5 V
Caudal	210 l/h (0,14 m/s)
Duración de la prueba	100 minutos
Temperatura	50-55 °C
LiOH (inicial)	3,5 M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (inicial)	0,11 M
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (inicial)	2,3 M

35 Se acondicionaron membranas de Nafion 350 con una solución de LiOH al 2 %. El rendimiento se calculó de tres formas diferentes: el LiOH mediante una titulación del catolito, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mediante una titulación del anolito y el Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bien mediante un análisis con un espectroscopia de emisión atómica de plasma iónico acoplado o bien mediante un espectroscopia de masas de plasma iónico acoplado del anolito. Las eficacias de la corriente se midieron mediante la medición de las tres concentraciones del hidróxido de litio, del ácido sulfúrico y del sulfato de litio, respectivamente, al 59 %; al 61 %; y al 61 %. La eficacia promedio de la corriente era del 60 %.

40

Prueba nº 2: la densidad de la corriente se redujo hasta 4.000 A/m<sup>2</sup> (51,2 A), la duración se aumentó hasta 135 minutos para permitir una carga total de más de 400.000 culombios, como en la anterior Prueba nº 1. Las eficacias de la corriente obtenidas fueron: LiOH = 71 %, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 59 % y Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55 %, con un promedio del 62 %.

45

Prueba nº 3: la densidad de la corriente se fijó a 3.000 A/m<sup>2</sup> (38,4 A) y la duración a 180 minutos. Las eficacias de la corriente fueron: LiOH = 53 %, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 62 % y Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 67 %, con un promedio del 62 %.

50 Prueba nº 4: la densidad de la corriente se fijó a 3.500 A/m<sup>2</sup> (44,8 A) y la duración a 154 minutos. Las eficacias de la corriente fueron: LiOH = 59 %, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 62 % y Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 74 %, con un promedio del 62 %.

## Ejemplo nº 6

El objetivo del procedimiento de electrolisis es la conversión del LiCl purificado concentrado en una solución concentrada de LiOH para convertirlo en bicarbonato de litio, antes de hacer pasar la solución de bicarbonato de litio a través de las etapas del procedimiento descritas en la FIG. 10 en la etapa de separación de gas-líquido-sólido y a través de las etapas del procedimiento descritas en la FIG. 10 para producir carbonato de litio. El factor limitante que determina la eficacia de la celda es la concentración del hidróxido de litio en el catolito, debido a la retromigración del hidróxido a través de la membrana. El programa experimental se diseñó para hacer funcionar la celda a cuatro concentraciones diferentes de hidróxido para cartografiar su efecto y determinar las concentraciones máximas que podrían ser preparadas.

El experimento midió la eficacia de la corriente y la utilización de energía del procedimiento de diálisis en función de la concentración de hidróxido. Según se describe en la anterior sección de química, los iones de  $\text{Li}^+$  migran desde el anolito hasta el catolito bajo el campo eléctrico aplicado, mientras que el agua es electrolizada en  $\text{H}_2$  y  $\text{OH}^-$  en el cátodo. En teoría, cada electrón que pasa por el circuito externo se corresponde con un aumento de una molécula de LiOH en el catolito, dando lugar a un aumento en la concentración de LiOH con el tiempo. Sin embargo, la principal ineficacia del procedimiento, la retromigración de los iones  $\text{OH}^-$  desde el catolito hasta el anolito, depende de la concentración de  $\text{OH}^-$  del catolito. Los experimentos aquí notificados se llevaron a cabo con la intención de mantener la concentración de  $\text{OH}^-$  del catolito constante mediante la adición de agua a una velocidad conocida. La eficacia de la reacción se midió comparando la velocidad real de adición de agua con lo que se esperaba sobre la base de la teoría.

## Configuración experimental

El sistema de electrolisis consistía en la celda de electrolisis y los sistemas de flujo del anolito y del catolito. La electrolisis de las soluciones de LiCl se lleva a cabo mediante el uso de un electrolizador FM01 fabricado por ICI (un modelo a escala del electrolizador FM21 usado comercialmente en la industria cloroalcalina). El electrolizador incluía electrodos de pala con linterna; se usó titanio recubierto con óxido de rutenio como ánodo, y se usó níquel como cátodo. Se usó Nafion® 982 como la membrana. El área superficial activa era de  $64 \text{ cm}^2$  ( $4 \times 16 \text{ cm}$ ) y el hueco de la celda era de aproximadamente 12-13 mm. El electrolizador FM01 funcionaba con la dirección de flujo paralela a la dirección de 16 cm, ya que esto mejoraba la gestión de los gases (cloro e hidrógeno) desprendidos desde los electrodos. Además, aunque los flujos del anolito y del catolito normalmente se suministran desde los lados opuestos de la celda, se suministraron desde el mismo lado en estas pruebas, de nuevo para limitar los efectos de la obstrucción por gas.

El sistema de flujo del anolito incluía un tanque de suministro, una bomba, un tanque de desgasificación, un depurador de cloro y un tanque de recolección. Se puso una solución de cloruro de litio que tiene una concentración de aproximadamente un 21 % en peso en el tanque de suministro del anolito y se calentó hasta aproximadamente  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . La solución se bombeó a través de la cámara de la celda del ánodo en un modo de paso único a un caudal de aproximadamente  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , que se corresponde con una velocidad frontal de  $0,13 \text{ cm/s}$ . A la salida de la celda, la solución de LiCl y el  $\text{Cl}_2$  gaseoso atrapado (producido en el ánodo) se hicieron pasar a través del tanque de desgasificación que estaba equipado con un depurador de cloro para eliminar el cloro. Después, la solución se bombeó a un tanque de recolección para su almacenamiento.

El sistema de flujo del catolito incluía un tanque, una bomba y un sistema de suministro de agua. Se puso el hidróxido de litio en el tanque y se calentó hasta aproximadamente  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  y se suministró a la cámara de la celda del cátodo en un modo de recirculación a un caudal de aproximadamente  $50 \text{ ml/min}$ , que se corresponde con una velocidad frontal de  $0,33 \text{ cm/s}$ . Se añadió agua de forma continua al sistema mediante el uso de una bomba peristáltica para intentar mantener una concentración constante de LiOH. La velocidad de adición se controló mediante la pérdida de peso del tanque de agua. Se burbujeó nitrógeno a través del tanque de recirculación del catolito para minimizar la reacción del LiOH con el  $\text{CO}_2$  del aire.

Las condiciones experimentales usadas 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 catolito se modificó desde 2,5 M hasta 0,7 M entre los cuatro experimentos.

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

Parámetro	Valor
Densidad de la corriente	3.000 A m <sup>-2</sup>
Área del electrodo	64 cm <sup>2</sup>
Volumen del anolito	60 cm <sup>3</sup>
Volumen del catolito	60 cm <sup>3</sup>
Concentración de entrada del LiCl	21 % en peso
pH de entrada del LiCl	0,5-0,7
Temperatura	90 °C
Tiempo de funcionamiento	2-3 horas
Velocidad de flujo del anolito (LiCl)	0,13 cm/s
Velocidad de flujo del catolito (LiOH)	0,33 cm/s

5 Se recogieron muestras en la entrada y en la salida del catolito y en los puertos de entrada del anolito cada 30 minutos durante el funcionamiento de la celda. El voltaje de la celda se monitorizó en los terminales de la celda usando un multímetro de mano. Se usó la diferencia entre las concentraciones de hidróxido en la entrada y en la salida del catolito y el voltaje de la celda para calcular la eficacia y el consumo de energía de la celda.

#### 10 Resultados

Haciendo referencia ahora a la FIG. 6 a la FIG. 9 y a la Tabla 3, se resumen los resultados de los cuatro experimentos. La FIG. 6 muestra la dificultad para mantener una concentración constante de LiOH basándose únicamente en el ajuste de la velocidad de adición de agua, en ausencia de una medición simultánea de la concentración de hidróxido. Se cree que es debido a que el agua puede ser consumida o añadida al catolito mediante una diversidad de mecanismos que incluyen electrolisis, evaporación y migración a través de la membrana con cationes de Li<sup>+</sup>. En general, los datos sugieren que cuanto mayor sea la concentración inicial de LiOH, más difícil es la tarea de mantener constante la concentración a través de la adición de agua.

20 El voltaje de la celda era de aproximadamente 4,3-4,4 V para todas las series experimentales (mostradas en la FIG. 7), lo que indica que el voltaje es relativamente independiente de la concentración de hidróxido. También implica que el consumo de energía está guiado ampliamente por la eficacia eléctrica de las reacciones en el electrodo y en la membrana. El hueco de la celda en el electrolizador FM01 usado en el estudio (12-13 mm) es grande en comparación con las celdas comerciales (2-3 mm), por lo que podría esperarse que una celda comercial tuviera un voltaje de celda menor que los aquí medidos.

25 La eficacia de la corriente disminuye al aumentar la concentración de LiOH, según se muestra en la FIG. 8. Esto es debido probablemente al aumento en la retromigración de los aniones OH<sup>-</sup> a través de la membrana desde el catolito hasta el anolito al aumentar la concentración de LiOH. Según se muestra en la FIG. 9, este fenómeno también dio como resultado un aumento en el consumo de energía debido a que todos los experimentos se llevaron a cabo aproximadamente a la misma densidad de corriente, y a que el voltaje de la celda era esencialmente constante. Los datos sugieren que la concentración limitante práctica del LiOH es de aproximadamente 1-2 M, aunque puede ser posible identificar un intervalo de condiciones de funcionamiento u otras membranas que podrían conseguir un resultado diferente.

35 La **Tabla 3** resume los hallazgos de este estudio y demuestra que la eficacia en la producción de LiOH aumenta al disminuir la concentración de LiOH, alcanzando una eficacia de entre aproximadamente el 80-88 % para unas concentraciones de aproximadamente 1 M (2,4 % en peso) de LiOH. El voltaje de la celda es relativamente independiente de la concentración de LiOH, por lo que la eficacia también guía los requisitos energéticos, que disminuyen hasta aproximadamente 5 kWh por kg de LiOH producido a una concentración de aproximadamente 1 M. La velocidad de producción del LiOH también es máxima (2,1-2,4 kg/m<sup>2</sup>/h) a una concentración del 2,4 % en peso de LiOH.

45

50

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

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

\* Calculada a partir de los datos (velocidad de producción = 2,68 kg de LiOH/m<sup>2</sup>/h x eficacia).

Ejemplo 7 - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> purificado partiendo de hidróxido de litio sólido

### 5 *Dispersión*

Se suministró hidróxido de litio sólido monohidratado aproximadamente a 43,3 kg/h al tanque de dispersión 40 a través de la línea 1 y el agua de lavado reciclada y las aguas débiles se reciclan a través de las líneas 21 y 22 respectivamente. Siendo el caudal total al tanque de aproximadamente 22 kg/min, aproximadamente el 80 % del flujo eran aguas débiles y el resto del flujo es agua de lavado. La mezcla resultante era una solución de carbonato e hidróxido de litio. La temperatura de la solución era de aproximadamente 20 °C.

### *Reacción*

15 La velocidad de la reacción para la conversión del hidróxido de litio en carbonato y bicarbonato de litio se controló manteniendo un pH en el lado de la salida del primer reactor 45 a aproximadamente 8,5. El flujo de CO<sub>2</sub> al primer reactor 45 se ajustó para mantener este pH. El caudal de CO<sub>2</sub> 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. La temperatura de la solución se enfrió hasta 20 °C por medio del intercambiador de calor entre el primer y el segundo de los dos reactores, 45 y 50.

El segundo reactor convirtió el resto del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sin convertir en bicarbonato de litio según se suministraba CO<sub>2</sub> al segundo reactor a un caudal de 275 l/min, y la temperatura en el lado de la salida del reactor aumentó hasta aproximadamente 23 °C debido al calor de la reacción.

25 La solución de bicarbonato de litio se hizo pasar después a través del mismo procedimiento y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. En primer lugar, la solución pasa a través del separador de gas/sólido/líquido 60, después a través de la filtración 65 y 70, el intercambio iónico 75 y hasta el precipitador 80 y hasta la filtración 85 y el secado 90.

### *Resina*

35 El hidróxido de litio monohidratado tenía una concentración de calcio y de magnesio significativamente menor que de carbonato de litio. Por lo tanto, era posible aumentar el tiempo entre las regeneraciones hasta entre 60 y 90 volúmenes de lecho de las aguas fuertes.

### *Banda de filtro*

40 El caudal del segundo lavado se ajustó a 3 l/min de agua desionizada calentada a 92 °C. El caudal del primer lavado era el mismo que en el Ejemplo 1.

### *Secador*

45 El secador funcionaba según se ha descrito en el Ejemplo 1, produciendo aproximadamente 35,83 kg/h de carbonato de litio purificado. El rendimiento químico era de aproximadamente un 93 %.

Ejemplo nº 8 - Producción de carbonato de litio

50 En la FIG. 1, el sistema para la producción de carbonato de litio de alta pureza y de pureza ultra alta incluye el tanque de dispersión 40 que está configurado para proporcionar una suspensión de partículas; el primer reactor de carbonatación 45, el segundo reactor de carbonatación 50, el tanque de CO<sub>2</sub> 55, el tanque de separación de gas/sólido/líquido (desgasificador) 60, el primer sistema de filtración 65 que incluye bolsas de filtro, el segundo sistema de filtración 70 que incluye cartuchos de filtro, las columnas de intercambio iónico 75, el precipitador 80, el filtro de cinta 85 y el secador 90. La línea de suministro 1 suministra carbonato impuro al reactor, suministrado al primer reactor a través de la línea 2, el CO<sub>2</sub> es suministrado al primer reactor a través de la línea 3, el CO<sub>2</sub> es suministrado al segundo

- reactor a través de la línea 4, el carbonato de litio es suministrado al segundo reactor a través de la línea 5, el carbonato de litio del segundo reactor es transferido al decantador a través de la línea 6, una porción del carbonato es devuelta al primer reactor a través de la línea 7, el CO<sub>2</sub> desgasificado se elimina a través de la línea 8, el bicarbonato es suministrado a las bolsas de filtro a través de la línea 9, el bicarbonato es suministrado a los cartuchos a través de la
- 5 línea 10, el bicarbonato es suministrado a la resina de intercambio iónico a través de la línea 11, el bicarbonato es suministrado al precipitador a través de la línea 14, la recirculación del intercambiador de calor es a través de la línea 15, la línea 16 suministra una mezcla de la recirculación del precipitador y el bicarbonato de la resina de intercambio iónico al precipitador, el CO<sub>2</sub> separado por el precipitador es reciclado a través de la línea 17, el CO<sub>2</sub> de la línea de reciclado 17 y de la línea del desgasificador 8 es suministrado al tanque contenedor a través de la línea 18, el carbonato
- 10 es suministrado a los filtros a través de la línea 19, el carbonato filtrado es suministrado desde los filtros al secador a través de la línea 20, las aguas débiles de los filtros son suministradas al tanque de dispersión a través de la línea 21, el agua de lavado reciclada es suministrada desde los filtros al tanque de dispersión a través de la línea 22 y el extracto del agua de lavado se elimina de los filtros a través de la línea 23.
- 15 Como se comprende en la técnica, no se muestran todos los equipos ni aparatos en las figuras. Por ejemplo, un experto en la técnica reconocerá que pueden emplearse diversos tanques contenedores y/o bombas en el presente procedimiento.
- 20 Las formas singulares “un”, “uno/a” y “el/la” incluyen los referentes en plural, salvo que el contexto lo dicte claramente de otro modo.
- Opcional u opcionalmente significa que el acontecimiento o las circunstancias descritas posteriormente pueden producirse o no. La descripción incluye los casos en los que el acontecimiento o la circunstancia se produce, y los casos en los que no se produce.
- 25 Los intervalos pueden estar expresados en el presente documento como desde aproximadamente un valor en particular, y/o hasta aproximadamente otro valor en particular. Cuando se expresa dicho intervalo, debe entenderse que otra realización es desde uno de los valores en particular y/o hasta el otro valor en particular, junto con todas las combinaciones incluidas en dicho intervalo.
- 30 Según se usa en el presente documento, la mención del término aproximadamente con respecto a un intervalo de valores debe ser interpretada como que incluye tanto el extremo superior como el inferior del intervalo mencionado.



## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un compuesto que contiene litio, que comprende las etapas de:

5 poner en contacto una salmuera acuosa que contiene  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  que tiene una pureza de menos del 99 % con  $\text{CO}_2$  a la temperatura ambiente para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$ , compuestos insolubles e iones disueltos;  
 suministrar la segunda solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa, en el que dicho aparato de ósmosis inversa está configurado para funcionar a altas presiones, concentrando así el  $\text{LiHCO}_3$ ;  
 10 separar los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un reactor de gas-líquido-sólido para formar una tercera solución acuosa, comprendiendo la tercera solución acuosa  $\text{LiHCO}_3$  e impurezas disueltas;  
 extraer al menos una porción de las impurezas disueltas de dicha tercera solución acuosa con un medio selectivo de iones para formar una cuarta solución acuosa que contiene el  $\text{LiHCO}_3$  disuelto y que tiene una concentración reducida de las impurezas disueltas con respecto a la tercera solución acuosa;  
 15 mantener una presión constante mientras se llevan a cabo las etapas de separación y de extracción; y  
 calentar la cuarta solución acuosa para formar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sólido,  $\text{CO}_2$  gaseoso e impurezas disueltas.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos insolubles separados de la segunda solución acuosa son reciclados a la primera solución acuosa.

20 3. Un procedimiento de producción de  $\text{LiPF}_6$ , comprendiendo el procedimiento las etapas de  
 hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto;  
 separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de  
 25 gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa,  
 suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .  
 eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y  
 30 precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %;  
 hacer reaccionar dicho  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con HF para producir una solución de fluoruro de litio; y  
 hacer reaccionar la solución con  $\text{PF}_5$  para producir  $\text{LiPF}_6$ .

35 4. Un procedimiento de producción de LiF, comprendiendo el procedimiento las etapas de  
 hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto;  
 separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de  
 40 gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa;  
 suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  
 45 eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y  
 precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %;  
 hacer reaccionar dicho carbonato de litio con HF gas en un reactor de lecho fluido para producir LiF, en el que el LiF está seco.

50 5. Un procedimiento de producción de  $\text{LiMnO}_2$ , comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto;  
 separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de  
 55 gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa,  
 suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .  
 eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y  
 60 precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %. hacer reaccionar dicho carbonato de litio con  $\text{MnO}_2$  electrolítico para producir  $\text{LiMnO}_2$ .

65 6. Un procedimiento de producción de óxido de litio y cobalto, comprendiendo el procedimiento las etapas de  
 hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto;  
 separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de  
 60 gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa,  
 suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .  
 65 eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con

un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %; hacer reaccionar dicho carbonato de litio con óxido de cobalto para producir óxido de litio y cobalto.

5 7. Un procedimiento de producción de un fosfato de litio y hierro, comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto; separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa,  
10 suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %; hacer  
15 reaccionar dicho carbonato de litio con fosfato férrico para producir fosfato de litio y hierro.

8. Un procedimiento de producción de  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto;  
20 separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa, suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con  
25 un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %; hacer reaccionar dicho carbonato de litio con ácido fosfórico para producir  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ .

9. Un procedimiento de producción de fosfato de litio y hierro que comprende las etapas del procedimiento según se definen en la reivindicación 8 y que comprende adicionalmente hacer reaccionar el  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  con óxido de hierro para producir fosfato de litio y hierro.  
30

10. Un procedimiento de producción de cloruro de litio, procedimiento que comprende las etapas de hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto;  
35 separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa, suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  
40 eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %; hacer reaccionar una solución que comprende agua desionizada y dicho carbonato de litio con ácido clorhídrico gaseoso para producir cloruro de litio.  
45

11. Un procedimiento de producción de sales de electrolitos, comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar una primera solución acuosa que comprende un  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de calidad técnica con  $\text{CO}_2$  para formar una segunda solución acuosa que comprende  $\text{LiHCO}_3$  disuelto;  
50 separar el  $\text{CO}_2$  sin reaccionar y los compuestos insolubles de la segunda solución acuosa usando un separador de gas-líquido-sólido para producir una tercera solución acuosa, suministrar la tercera solución acuosa a un aparato de ósmosis inversa para concentrar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el que el aparato de ósmosis inversa es operativo para eliminar el  $\text{CO}_2$  de la solución y causar la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , eliminar las impurezas disueltas de la tercera solución acuosa poniendo en contacto la tercera solución acuosa con un medio selectivo de iones para producir una cuarta solución acuosa; y  
55 precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de la cuarta solución acuosa, en el que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una pureza de al menos el 99,99 %; hacer reaccionar dicho carbonato de litio bien mediante una triflación o bien mediante una percloración y mediante el uso de  $\text{LiASF}_6$ , de  $\text{LiBF}_4$ , de bis(oxalato)borato de litio, o de combinaciones de los mismos.

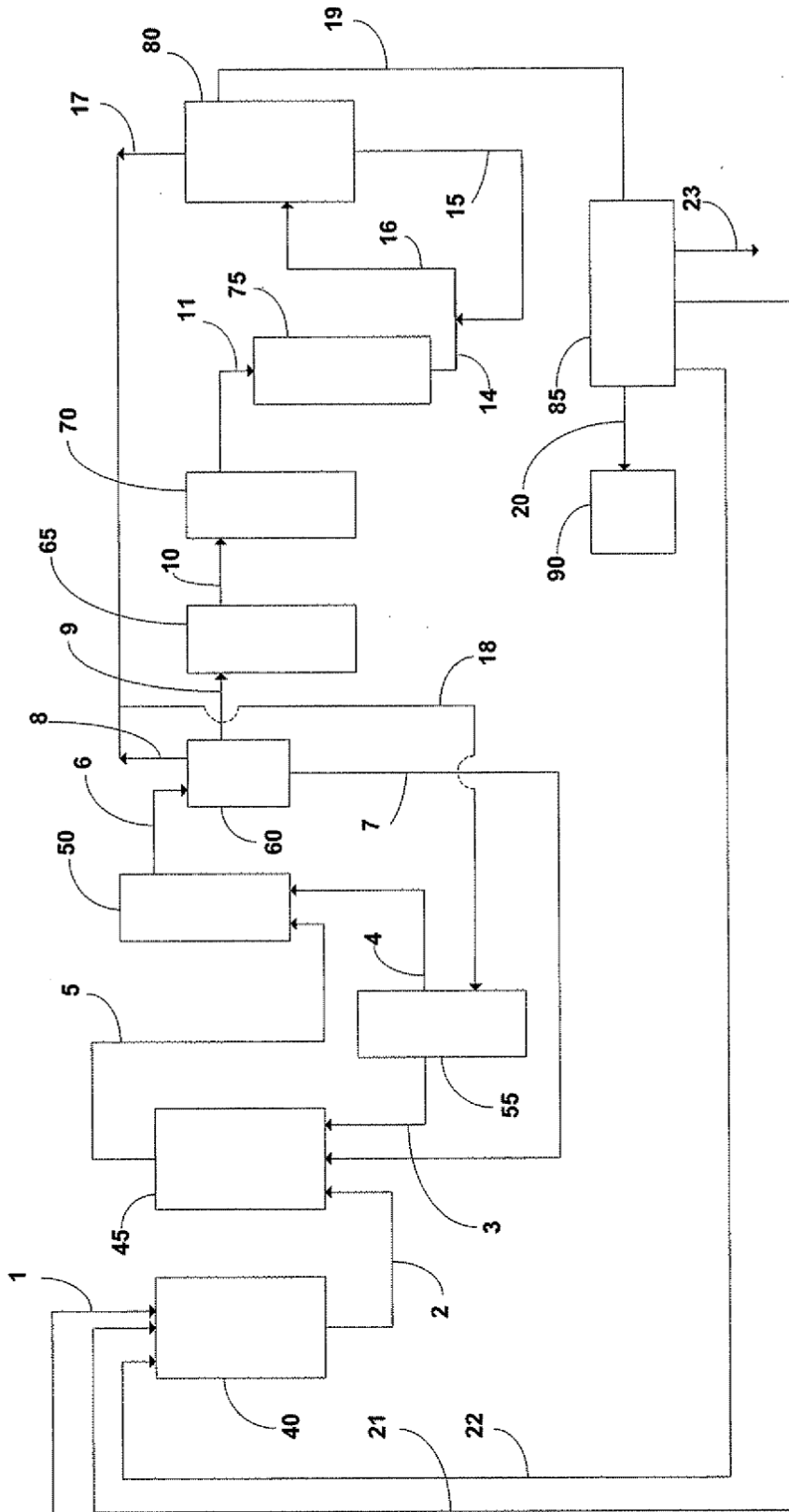


FIG. 1

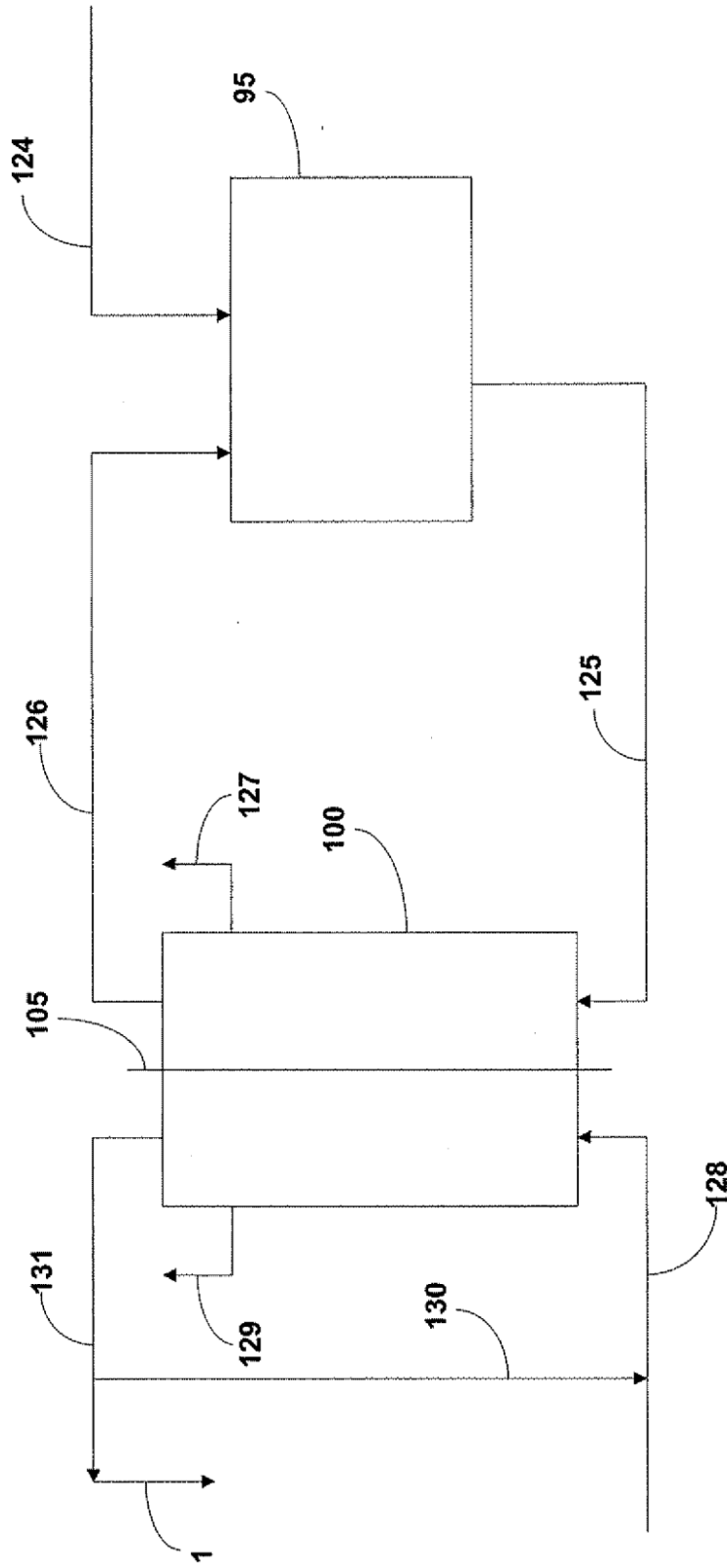


FIG. 2

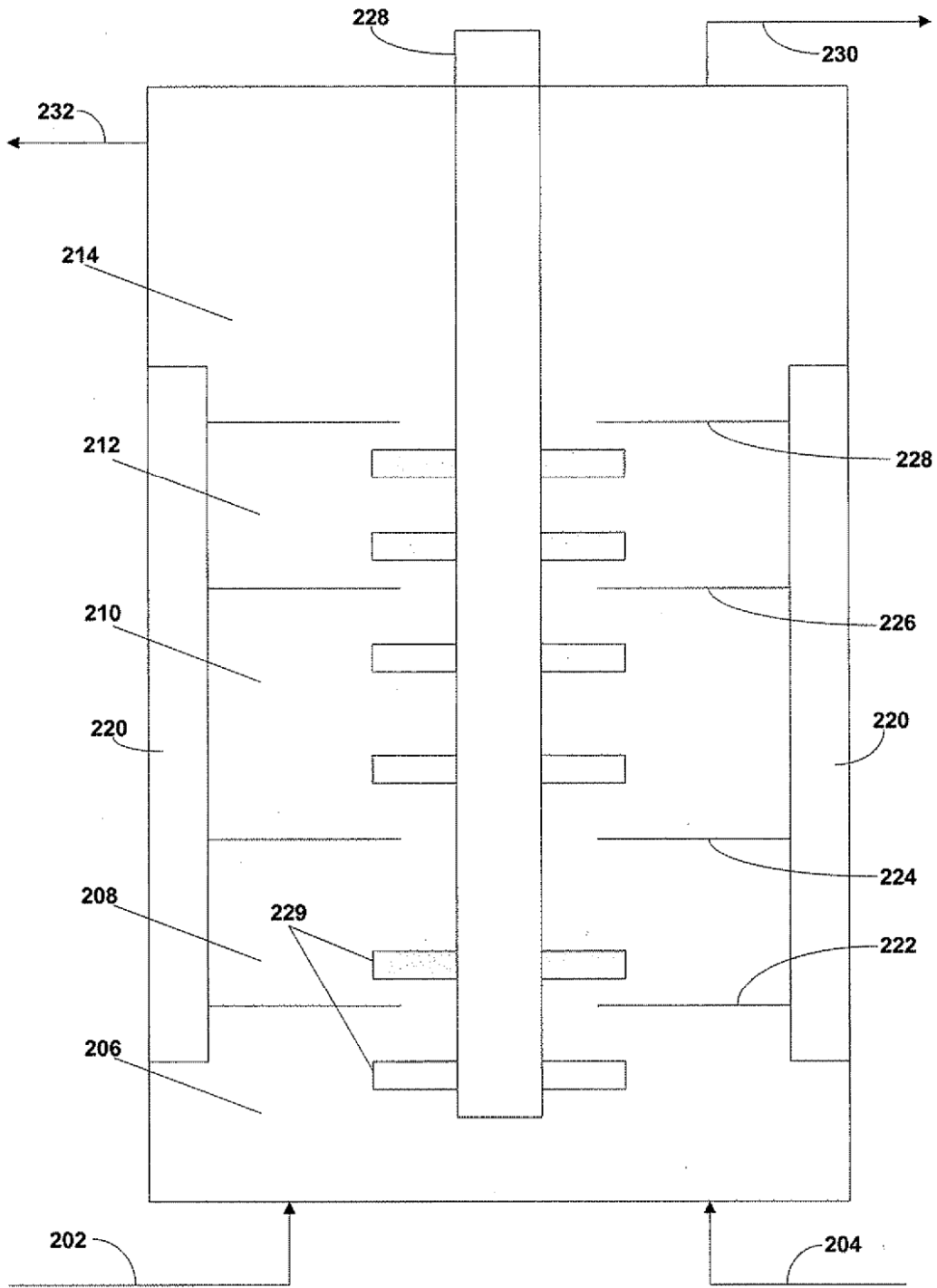


FIG. 3

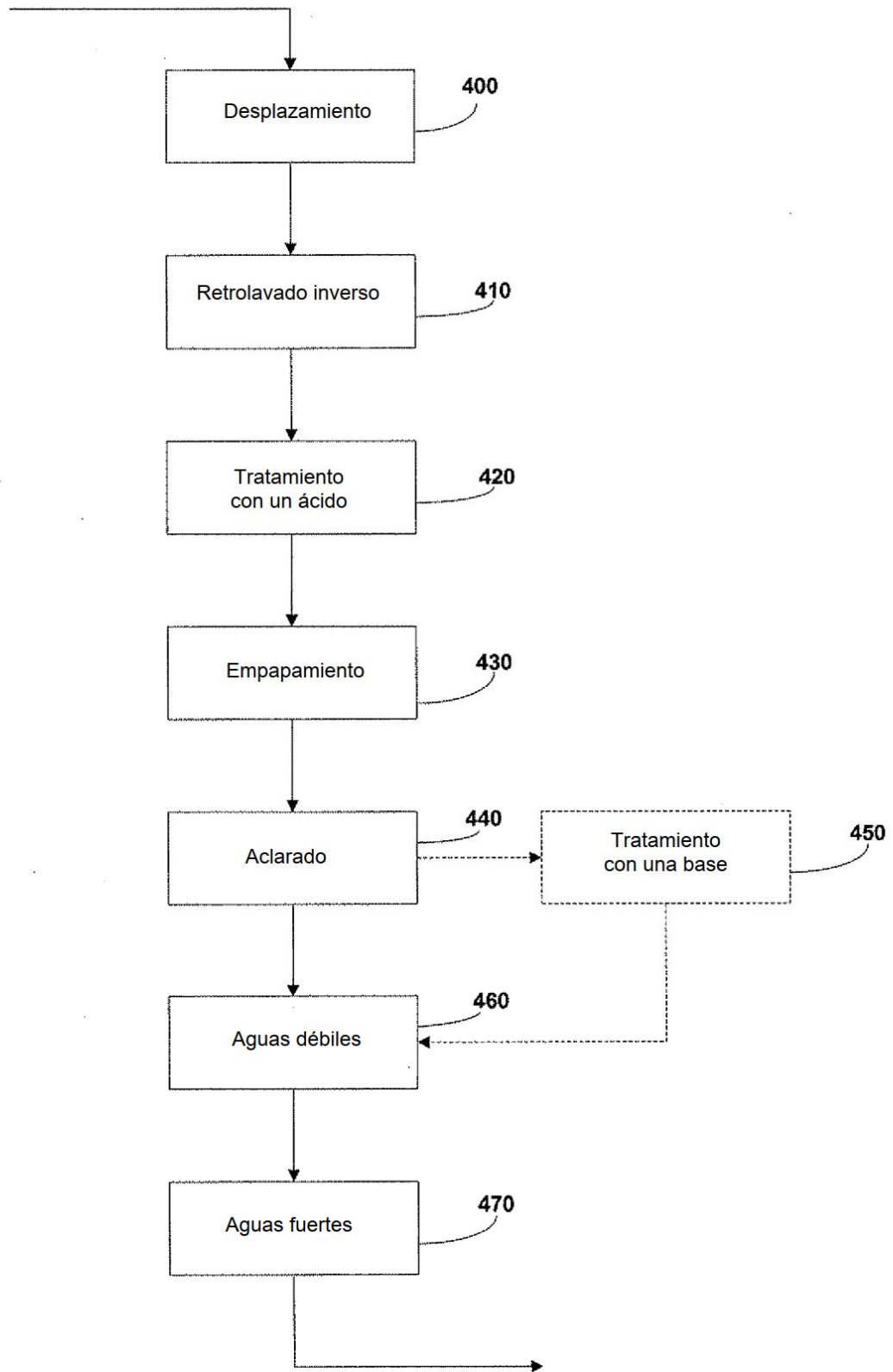
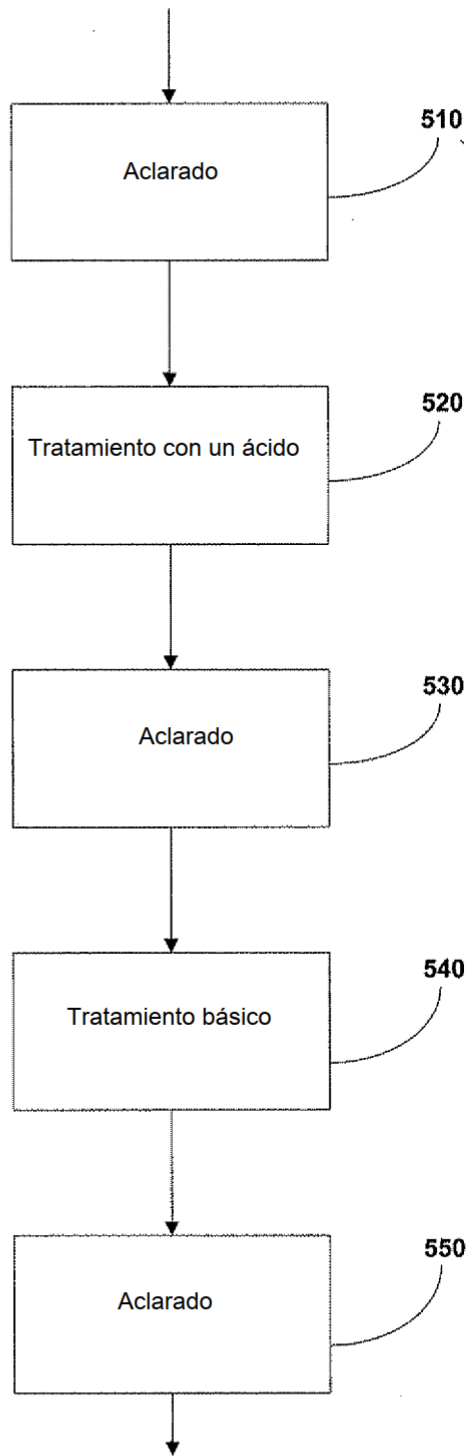


FIG. 4

**500**



**FIG. 5**

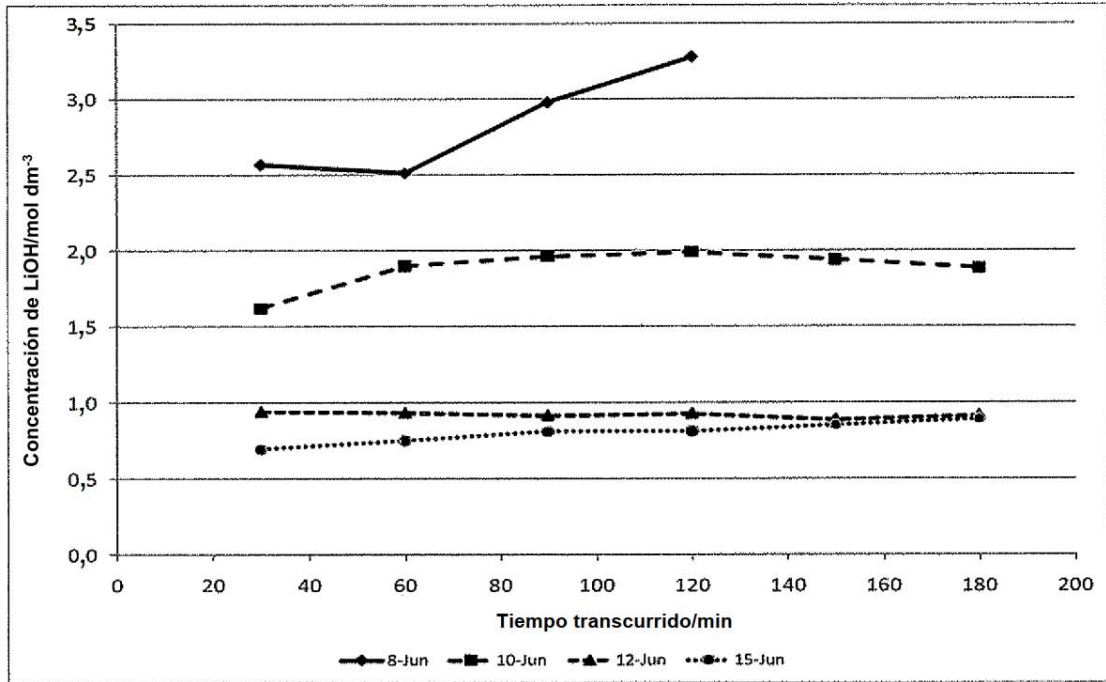


FIG. 6

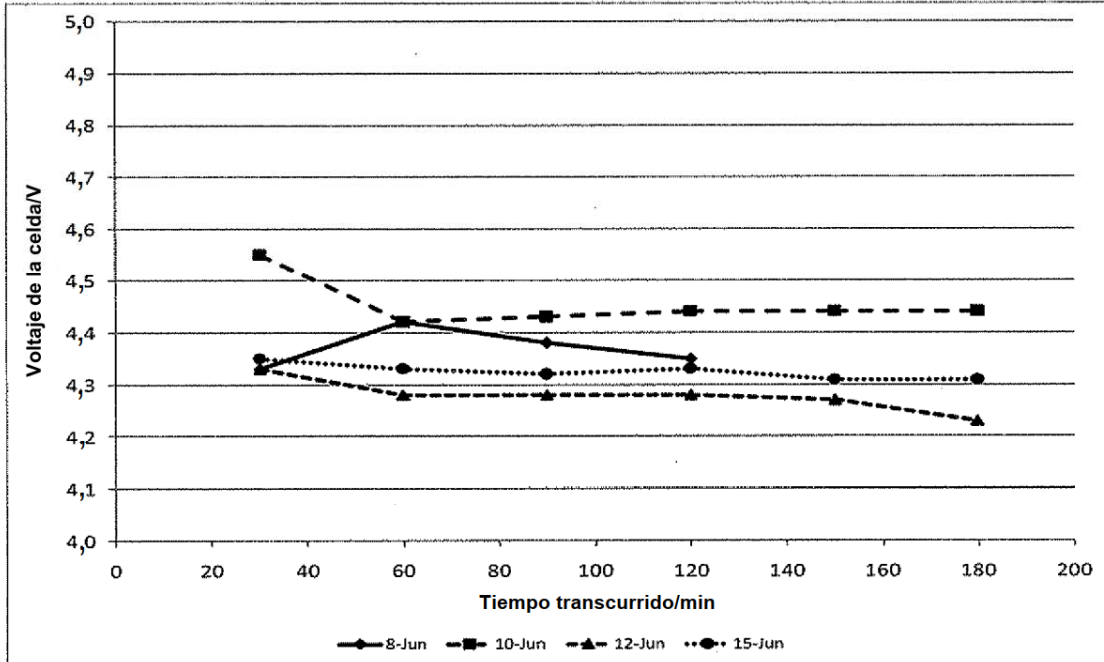


FIG. 7



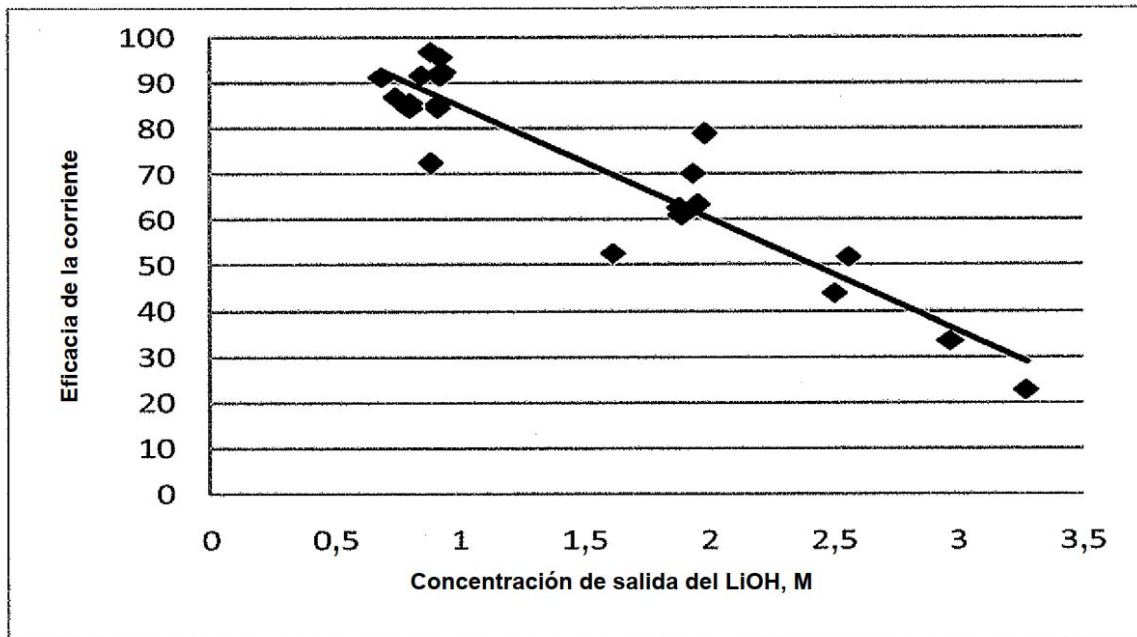


FIG. 8

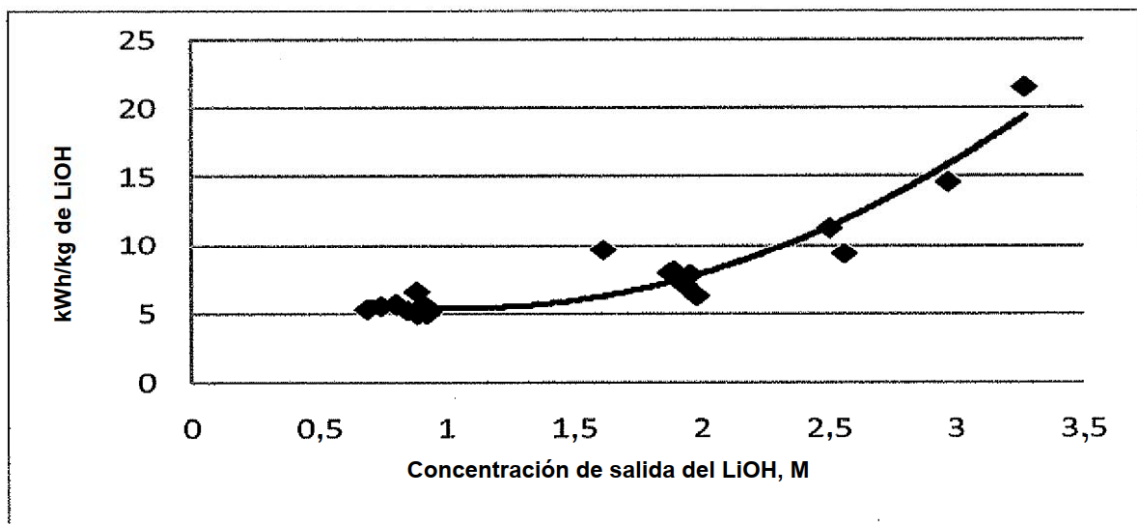


FIG. 9

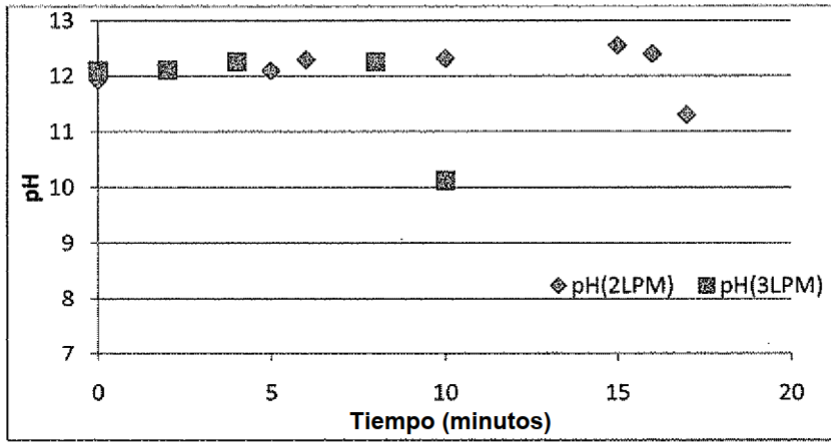


FIG. 10