

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
14 de julio de 2022 (14.07.2022)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2022/147632 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:
C01D 15/02 (2006.01) C01D 1/30 (2006.01)
C01D 1/20 (2006.01)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/CL2021/050003

Publicada:

(22) Fecha de presentación internacional:
05 de enero de 2021 (05.01.2021)

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
— en blanco y negro; la solicitud internacional se presentó en colores o en escala de grises y puede descargarse de PATENTSCOPE.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante: **SOCIEDAD QUIMICA Y MINERA DE CHILE S.A.** [CL/CL]; El Trovador 4285, comuna de Las Condes, Santiago (CL).

(72) Inventores: **MERUANE, Gabriel**; El Trovador 4285, Las Condes, Santiago (CL). **MELIPILLAN, Pablo**; El Trovador 4285, Las Condes, Santiago (CL).

(74) Mandatario: **MAGLIONA Y COMPAÑÍA LIMITADA**; Av. Andrés Bello 2687, piso 24, Santiago (CL).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF LITHIUM HYDROXIDE (LiOH) DIRECTLY FROM LITHIUM CHLORIDE (LiCl), WITHOUT THE NEED FOR AN INTERMEDIATE PRODUCTION OF LITHIUM CARBONATE OR SIMILAR

(54) **Título:** MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓXIDO DE LITIO (LiOH) DIRECTAMENTE A PARTIR DE CLORURO DE LITIO (LiCl), SIN NECESIDAD DE UNA PRODUCCIÓN INTERMEDIA DE CARBONATO DE LITIO O SIMILAR

(57) **Abstract:** The present invention is directed to a method for the production of lithium hydroxide (LiOH) directly from lithium chloride (LiCl), without the need for an intermediate production of lithium carbonate or similar. Specifically, the invention teaches a method for producing lithium hydroxide directly from lithium chloride, wherein LiCl is converted to LiOH from a brine, the LiOH is then crystallised to obtain crude lithium hydroxide monohydrate (crude LiOH.H₂O) and then undergoes a second crystallization to produce pure LiOH.H₂O. Finally, it is dried and packaged.

(57) **Resumen:** La presente solicitud de patente de invención se dirige a un método para la producción de hidróxido de litio (LiOH) directamente a partir de cloruro de litio (LiCl), sin necesidad de una producción intermedia de carbonato de litio o similar. Específicamente, la invención enseña un método de producción directa de hidróxido de litio a partir de cloruro de litio que contempla la conversión de LiCl a LiOH a partir de una salmuera, para luego cristalizar el LiOH a fin de obtener hidróxido de litio monohidratado crudo (LiOH.H₂O crudo) y posteriormente sometido a una segunda cristalización para producir LiOH.H₂O puro. Finalmente es secado y envasado.

WO 2022/147632 A1

Título: método para la producción de hidróxido de litio (lioh) directamente a partir de cloruro de litio (licl), sin necesidad de una producción intermedia de carbonato de litio o similar

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente solicitud de patente de invención se dirige a un método para la producción de hidróxido de litio (LiOH) directamente a partir de cloruro de litio (LiCl), sin necesidad de una producción intermedia de carbonato de litio o similar. Específicamente, la invención enseña un método de producción directa de hidróxido de litio a partir de cloruro de litio que contempla la conversión de LiCl a LiOH a partir de una salmuera, para luego cristalizar el LiOH a fin de obtener hidróxido de litio monohidratado crudo (LiOH.H₂O crudo) y posteriormente sometido a una segunda cristalización para producir LiOH.H₂O puro. Finalmente es secado y envasado.

ARTE PREVIO

La utilización de litio en sus múltiples formulaciones químicas ha tomado en los últimos años una importancia relevante en el mundo tecnológico en general. Dentro de las formulaciones se encuentra el hidróxido de litio, el cual se utiliza principalmente en la producción de grasas lubricantes capaces de funcionar en condiciones extremas de temperatura y carga. Aproximadamente el 70% de las grasas lubricantes producidas en el mundo contiene litio. El hidróxido de litio se utiliza también en baterías y colorantes.

De acuerdo a la publicación de la Comisión Chilena del Cobre "MERCADO INTERNACIONAL DEL LITIO Y SU POTENCIAL EN CHILE", del año 2017, El litio es un metal con propiedades altamente valoradas en el presente, destacando una elevada conductividad eléctrica, baja viscosidad, muy liviano y

bajo coeficiente de expansión térmica. Estas cualidades favorecen que tenga múltiples aplicaciones en el sector industrial y especialmente en el ámbito de las baterías, dada la tendencia tecnológica actual.

La electromovilidad impulsada por las campañas ambientales y por las regulaciones para disminuir la utilización de combustibles fósiles, sumado al desarrollo tecnológico de dispositivos electrónicos y sistemas de almacenamiento de energía son los factores que presionan al alza la demanda del litio futura. El significativo crecimiento que se proyecta para los automóviles eléctricos que utilizan baterías recargables como fuente de energía ha impulsado la demanda proyectada de litio, atendiendo la mayor densidad de carga de las baterías ion-litio y a que éstas han disminuido significativamente su valor.

A partir de fuentes de salmuera, usualmente, el litio es extraído bombeando la salmuera a la superficie para concentrarlo en pozas de evaporación en una serie de estanques solares (método convencional), produciendo finalmente una solución concentrada en cloruro de litio (LiCl). Esta solución rica en litio luego se procesa para producir carbonato de litio o hidróxido de litio.

En cuanto a productos, los principales compuestos de litio comercializados y producidos son el carbonato de litio (Li_2CO_3), hidróxido de litio (LiOH) y cloruro de litio (LiCl), siendo el carbonato el que da cuenta de la mayor producción.

Unas de las ventajas de las operaciones de litio en salares es que el costo de bombear la salmuera, concentrarla en pozas de evaporación y procesarla en una planta para obtener carbonato o hidróxido de litio es menor que explotarlo de minerales. Este último tipo de explotación da cuenta de procesos similares al de una minería de roca que involucra perforación, tronadura, concentración de mineral y transporte.

En lo que respecta al hidróxido de litio (LiOH), es producido a partir de Carbonato de Litio o Sulfato de Litio, no existiendo variadas alternativas de manufactura a partir de Cloruro de Litio (LiCl).

El proceso a partir de Li_2CO_3 , hace reaccionar este material con Cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produciendo una solución de LiOH y una pulpa de CaCO_3 entre otras impurezas. El LiOH es separado del CaCO_3 mediante etapas de separación sólido-líquido y posteriormente concentrado y cristalizado en su forma de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (LHM). Finalmente, el cristal de LHM es secado para remover humedad remante y envasado para convertirse en producto final.

Una desventaja de este proceso es tener que absorber el costo de producción de LC en el costo de producción de LiOH y obtener un producto con una mayor huella de carbono.

El método a partir de Li_2SO_4 , hace reaccionar este material con NaOH, produciendo LiOH y $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (glauber salt), los cuales son separados

mediante cristalización fraccionada. El LiOH en solución es cristalizado para producir LiOH.H₂O crudo y posteriormente sometido a una segunda cristalización para producir LHM puro. Finalmente es secado y envasado. Por otra parte, la sal de Glauber es convertida en sulfato de sodio (Na₂SO₄) para uso comercial mediante etapas de cristalización, secado y envasado.

Una desventaja de este proceso es un mayor costo de producción que el método a partir de LC y la generación de Na₂SO₄ que requiere ser comercializado.

Por otro lado, es conocido el intento de producir LiOH a partir de hacer reaccionar LiCl e Hidróxido de Sodio (NaOH), tal cual como sugiere nuestro proceso; sin embargo, se entiende que hasta ahora no existen intentos exitosos en la separación de los 2 productos que se generan, LiOH y NaCl, sin co-precipitación de ambos, que resulten en plantas industriales o comerciales.

Dentro del arte previo más cercano es posible encontrar algunas variantes para tratar de obtener Hidróxido de Litio de alta pureza por medios convencionales, como también por electrólisis.

El documento RU2713360 describe la producción de LiOH.H₂O a partir de fuentes de materia prima hidromineral policomponente que contiene litio. El método implica la filtración de salmuera que contiene litio contaminada con partículas en suspensión con regeneración de filtros y procesamiento de regenerado gastado y producción de salmuera productiva que contiene litio,

extracción de salmuera de cloruro de litio en forma de concentrado primario en módulos de sorción-desorción, limpieza de nanofiltración de concentrado de litio primario a partir de iones magnesio, calcio y sulfato. El concentrado de litio primario por ósmosis inversa, concentración por electrodialisis, reactivo, purificación de intercambio iónico de impurezas con posterior concentración térmica se lleva al concentrado de cloruro de litio productivo, que por electrolisis de membrana se convierte en solución de LiOH. Se evapora la solución de LiOH y se cristaliza LiOH·H₂O. Esta solución elimina la pérdida de litio durante la producción, hace posible producir subproductos concentrados de ácido clorhídrico y carbonato de litio como subproductos, mayor producción de producto comercial con costos operativos reducidos, menor cantidad de desechos sólidos de producción y una gama más amplia de litio que contienen fuentes de materia prima aptas para la producción de LiOH·H₂O.

Este documento propone conversión de LiCl en LiOH mediante proceso electroquímico, donde por aplicación de una diferencia de voltaje se separa el cation Litio de su anion Cloro a través del paso por una membrana selectiva. Una vez el Litio se encuentra al otro lado de la membrana se hace reaccionar con iones OH y se convierte en LiOH. El ion Cloro queda del otro lado de la membrana, por lo tanto, no se mezcla con LiOH y no existe riesgo de co-precipitación.

En la presente invención se forma LiOH mediante una reacción química entre LiCl e NaOH, formandose LiOH y NaCl, quedando ambos materiales en contacto

una vez formado. Por lo tanto, la presente invención se fundamenta en la separación de estos 2 compuestos, evitando la contaminación de uno con el otro. Esta separación ocurre por diferencia de concentraciones de ambos materiales que, en función de la solubilidad de cada uno, a una temperatura específica permite su separación, sin co-precipitación.

El documento CL2017-1123 describe un proceso para la producción de hidróxido de litio que comprende las etapas de:

1. Caustificar cloruro de litio con hidróxido de sodio para producir un producto de hidróxido de litio;
2. Recoger los sólidos resultantes de la caustificación de la etapa (1) y filtrarlos;
3. Los sólidos filtrados de la etapa (2) se pasan a una etapa de calentamiento, en la que se produce hidróxido de litio anhidro;
4. Filtrar el producto de hidróxido de litio anhidro de la etapa (3) y
5. Enfriar el hidróxido de litio anhidro de la etapa (4) con agua para producir cristales de monohidrato de hidróxido de litio.

Esta solicitud también describe un proceso para el tratamiento del cloruro de litio, obtenido de la fuente de salmuera o de espodumeno, para producir un producto de monohidrato de hidróxido de litio, en donde el proceso comprende las etapas de:

- (i) Pasar el producto de cloruro de litio purificado obtenido a través de una fuente de salmuera o de espodumeno, para reaccionar con una solución de hidróxido de sodio, produciendo de este modo hidróxido de litio;
- (ii) Una relación estequiométrica para las soluciones de LiCl y NaOH se deja reaccionar en una serie de recipientes de reacción (mínimo tres) durante un tiempo de residencia de quince minutos a una hora en cada recipiente, preferentemente media hora, donde esta reacción es exotérmica;
- (iii) Después de completar el tiempo de residencia de las soluciones estequiométricas de LiCl y NaOH en cada recipiente de reacción, se filtra la masa, que consiste en monohidrato de hidróxido de litio precipitado, cloruro de sodio y LiCl en parte sin reaccionar;
- (iv) Se recogen todos los sólidos así formados en los tres o más recipientes de reacción, mientras que la mezcla agotada de la solución de LiCl y NaOH se recicla al primer recipiente de reacción;
- (v) Los sólidos de la etapa (iv) se calientan a aproximadamente 500°C en una atmósfera cerrada de nitrógeno, fundiendo así el hidróxido de litio, que -a su vez- se filtra por medio del uso de, opcionalmente, filtros cerámicos; y
- (vi) El hidróxido de litio anhidro así obtenido se enfría con agua para formar cristales de monohidrato de hidróxido de litio, que se secan a 45° C, bajo vacío, y se envasan.

Si bien la conversión a LiOH utiliza un fundamento teórico similar a la presente invención, es decir, hacer reaccionar químicamente LiCl con NaOH, la diferenciación radica en la forma de separar los materiales producidos de NaCl y LiOH. El documento CL2017-1123 propone separar LiOH de NaCl mediante una etapa de fundición de la mezcla de sólidos producidos (NaCl-LiOH) a 500°C. La invención en cambio realiza la separación mediante cristalización fraccionada donde el rango de temperaturas de operación, sumado a la diferencia de concentraciones de los materiales formados (NaCl y LiOH) y solubilidades de ambos a la temperatura de operación permite la separación de NaCl y LiOH, tanto en el sistema de reacción/cristalización de LiOH, como en el de NaCl.

Esta diferenciación en el método de separación son claves y diferenciadoras respecto del arte previo.

De esta forma, las ventajas que evidencia la presente invención se aprecian como sigue:

La producción de LiOH a partir de recursos de salmueras requiere como materia prima carbonato de litio (LC), el cual se elabora a partir de LiCl. La invención propone producción directa de hidróxido de litio desde LiCl, evitando el carbonato de litio como materia prima. Ventajas del método:

- Factibilidad de producción de LiOH sin co-precipitación de NaCl.
- No requiere de la producción de carbonato de litio.
- Menor costos de producción de LiOH v/s método a partir de LC y Li_2SO_4 .

- Elimina el uso de Na_2CO_3 , materia prima para producción de LC, reactivo de altas emisiones de CO_2 en su manufactura.
- Elimina el uso de Cal, reactivo de mayores emisiones de CO_2 en su manufactura que NaOH (usado en nuevo proceso).

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: corresponde a un diagrama del método de la invención

DESCRIPCION DE LA INVENCION

El método de la invención consiste en método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio por reacción con hidróxido de sodio. El método contempla las siguientes etapas:

- a) Conversión de LiCl a LiOH . A partir de una salmuera con contenido de Li entre 1% y 4% en peso, razón Li/Na entre 2 y 30 se produce LiOH mediante la reacción con una solución caustica (licor madre o LM2) que contiene LiOH , NaOH y otros iones, proveniente de la etapa f del proceso. Esta corriente tiene una temperatura entre 80°C y 120°C .
- b) Cristalización de LiOH . El LiOH formado en etapa a), se somete a un proceso de cristalización fraccionada que ocurre en un rango de temperaturas entre 20°C y 60°C , y en un rango de concentración de NaOH entre 10,5% en peso a 0,1% en peso. Esto produce una pulpa de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (hidróxido de litio monohidratado) crudo, sin co-precipitación de

- Cloruro de Sodio. El licor madre producido, LM1 (líquido separado de la pulpa) es enviado a la etapa d). La cristalización de LiOH ocurre por enfriamiento debido a que el licor madre proveniente de etapa f) se encuentra en un rango entre 80°C y 120°C.
- c) Recristalización. El hidróxido de litio monohidratado crudo producido en etapa b) es disuelto en agua y sometido a una segunda cristalización con el propósito de eliminar impurezas remanentes en el producto. Esta cristalización ocurre a un rango entre 20°C y 120°C. El producto de esta etapa es hidróxido de litio monohidratado de alta pureza, el cual se envía a etapas posteriores de secado y envasado, quedando listo para comercialización.
- d) Caustificación. El licor madre (LM1) proveniente de Etapa b) se hace reaccionar con una solución de NaOH y luego es alimentado a la etapa e).
- e) cristalización de NaCl. La mezcla de LM1 y NaOH de la etapa d, se somete a una etapa de cristalización fraccionada en un rango de temperaturas entre 80°C y 120°C, donde se separa por cristalización el NaCl de LiOH y obtiene NaCl sólido sin coprecipitación de Hidróxido de Litio. Esta etapa de cristalización comprende la evaporación de parte del agua contenida en la mezcla de LM1 y solución de NaOH.
- f) Separación NaCl y LM2. La mezcla sólido-líquida formada en la etapa e) se somete a un proceso de separación donde se genera un Licor Madre 2 (LM2), el cual es separado de los cristales de cloruro de sodio (NaCl).

El LM2 es enviado a la etapa a) como fuente hidróxido y el NaCl se encuentra listo para su disposición final.

El líquido que es separado de la pulpa en la etapa de cristalización de LiOH corresponde al Licor Madre 1 (LM1), el cual posee las siguientes características:

- NaOH: 0,5% a 7%
- LiOH: 3% a 6%
- NaCl: 14% a 20%
- Entre otros compuestos como LiCl, KCl, compuestos de Mg, Ca, Boro, H₂O y otros contenidos en materias primas

Durante la etapa de cristalización de LiOH (etapa b), las impurezas tienden a concentrarse, por lo cual se puede efectuar una purga de licor madre con el fin de disminuir la acumulación de impurezas y así evitar impurezas en el producto final.

Por su parte, el Licor Madre 2 (LM2) que se genera en la etapa f) de cristalización de NaCl, en donde el LM2 se genera al separar los cristales de NaCl del líquido y que es enviado a la etapa a) como fuente hidróxido, posee las siguientes características:

- NaOH: 3% a 10%
- LiOH: 4% a 7%
- NaCl: 14% a 20%

- Entre otros compuestos como LiCl, KCl, compuestos de Mg, Ca, Boro, H₂O y otros contenidos en materias primas

Durante la etapa e) de cristalización de NaCl o durante la etapa f) de separación de NaCl de LM2, igualmente es posible efectuar una purga para evitar la acumulación de impurezas en el producto final.

El método comprende que, en una modalidad preferida de ejecución, las etapas a) de conversión de LiCl a LiOH y b) de cristalización de LiOH, se efectúen en forma simultánea, es decir en una sola etapa en donde ocurren la reacción química de la conversión de LiCl a LiOH y el fenómeno de cristalización de LiOH, que ocurren en un solo reactor en forma igualmente simultánea. De la misma forma, en otra modalidad preferida de ejecución las etapas d) de caustificación y e) de cristalización de NaCl ocurran en forma simultánea, es decir la caustificación y cristalización en un solo reactor.

Durante las pruebas efectuadas para la aplicación del método se pudo constatar que los datos recopilados de las pruebas de solubilidad mostraron que el LiOH y NaCl se vuelven menos solubles a medida que aumenta la concentración de NaOH. Se demostró que la disminución relativa de la solubilidad del NaCl era mayor que la del LiOH. Basándose en estos datos, un 5% de NaOH resulta ser muy útil para la operación de cristalización de hidróxido de litio monohidrato a 35°C y un 10% de NaOH para la operación de cristalización de cloruro de sodio a 100°C.

Para etapa de cristalización de LiOH, a estas condiciones de operación, de temperatura y concentración, se comprueba que NaCl e LiOH se mantienen en solución; por lo tanto, un aumento de la concentración de iones Li^+ y OH^- hasta el punto de alcanzar la saturación de LiOH permite lograr su cristalización o precipitación evitando saturación y precipitación de NaCl, dado que su concentración no fue modificada. Idéntico principio es aplicado para la cristalización de NaCl y su separación desde LiOH en solución.

La pureza de los cristales de hidróxido de litio monohidrato y de cloruro de sodio aumentó con el tiempo a medida que avanzaba la prueba y se retuvieron menos licores madres en los cristales. La cantidad de licor madre retenido en los cristales de hidróxido de litio monohidratado disminuyó del 25% al 7,9% y del 7,6% al 4,2% en los cristales de cloruro de sodio.

Si bien la etapa de caustificación contempla el licor madre (LM1) proveniente de Etapa b) se hace reaccionar con una solución de NaOH, preferentemente al 50% en peso, también es plausible llevar a cabo la caustificación con una solución de NaOH a diferentes concentraciones.

Durante la etapa de cristalización de NaCl, fue evidente que los sólidos contenían tanto cloruro de sodio como hidróxido de litio. No obstante, al añadir menos solución cáustica y disminuir evaporación, se cristalizó con éxito el cloruro de sodio sin coprecipitación de Hidróxido de Litio.

En lo específico, en las pruebas efectuadas, en una primera prueba la etapa de cristalización de hidróxido de litio se efectuó a 35°C. Al comienzo de la prueba se agregó exceso de LiOH.H₂O y se añadieron sólidos de NaCl para asegurar que la alimentación estuviera saturada. Cada punto de solubilidad varió en la cantidad de NaOH, y se dejó mezclar durante 45 minutos antes de la recolección de la muestra. Las cinco muestras de licor madre se analizaron químicamente y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Composición de Licor Madre saturado a 35°C						
<i>Identificación de Prueba</i>		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Li ⁺	wt%	1,23	1,14	1,00	0,952	0,816
Na ⁺	wt%	10,2	10,3	10,7	11,1	11,8
OH ⁻	wt%	5,24	5,39	5,64	5,92	6,46
Cl ⁻	wt%	10,9	10,5	10,1	9,92	9,14
CO ₃ ⁻²	wt%	0,024	0,026	0,019	0,019	0,023
NaOH	wt%	5,24	6,11	7,51	8,44	10,50
LiOH	wt%	4,24	3,93	3,45	3,28	2,82
NaCl	wt%	18,0	17,3	16,7	16,4	15,1

En una segunda prueba, la etapa de cristalización de hidróxido de litio, se efectuó a una temperatura de 35 °C y una concentración en exceso de NaOH entre 0,5% y 4%, Al comienzo de la prueba, se añadió un exceso de sólidos de LiOH.H₂O y NaCl para asegurar que el licor madre estaba saturado. Cada punto de solubilidad varió la cantidad de NaOH y se dejó mezclar durante 45 minutos antes de la recolección de la muestra. Las cinco muestras de licor madre se analizaron químicamente y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Composición de Licor Madre saturado a 35°C							
<i>Identificación de Prueba</i>			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Litio	Li ⁺	wt%	1,61	1,57	1,43	1,28	1,19
Sodio	Na ⁺	wt%	7,36	7,66	7,80	8,53	9,20
Potasio	K ⁺	wt%	1,38	1,4	1,33	1,32	1,29
Hydróxido	OH ⁻	wt%	3,98	4,04	4,21	4,46	4,73
Cloruro	Cl ⁻	wt%	12,8	12,7	12,0	11,8	11,5
NaOH		wt%	0,09	0,46	1,66	3,12	4,27
LiOH		wt%	5,56	5,42	4,93	4,42	4,11
NaCl		wt%	19,0	18,8	18,2	17,5	17,0
KCl		wt%	2,63	2,67	2,54	2,52	2,46

Respecto de la prueba de cristalización de cloruro de sodio, ésta se efectuó a 100 °C y un exceso de concentración de NaOH entre 3% y 10%. Al comienzo de la prueba, se añadió un exceso de sólidos de LiOH.H₂O y NaCl para asegurar que el licor estaba saturado. Cada punto de solubilidad varió la cantidad de NaOH y se dejó mezclar durante 45 minutos antes de la recolección de la muestra. Las cinco muestras de licor madre se analizaron químicamente y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Composición de Licor Madre saturado a 100°C							
<i>Identificación de Prueba</i>			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Litio	Li ⁺	wt%	1,82	1,76	1,66	1,53	1,46
Sodio	Na ⁺	wt%	9,00	9,59	9,83	9,87	10,70
Potasio	K ⁺	wt%	1,78	1,78	1,77	1,69	1,70
Hydróxido	OH ⁻	wt%	5,85	6,18	6,36	6,75	6,96
Cloruro	Cl ⁻	wt%	12,3	12,0	11,7	11,1	10,7
NaOH		wt%	3,28	4,40	5,40	7,07	7,96
LiOH		wt%	6,28	6,07	5,73	5,28	5,04
NaCl		wt%	17,6	17,1	16,6	15,8	15,1
KCl		wt%	3,39	3,39	3,37	3,22	3,24

Una segunda prueba de cristalización de cloruro de sodio a 100 °C se llevó a cabo. Al comienzo de la prueba, se añadió un exceso de sólidos de LiOH.H₂O y NaCl para asegurar que la alimentación estuviera saturada. Cada punto de solubilidad varió en la cantidad de NaOH y se dejó mezclar durante 45 minutos antes de la recolección de la muestra. Las cinco muestras de licor madre se analizaron químicamente y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Composición de Licor Madre saturado a 100°C						
<i>Identificación de Prueba</i>		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Li ⁺	wt%	1.48	1.09	0.985	0.752	0.71
Na ⁺	wt%	12.5	14.2	15.7	18.1	18.4
OH ⁻	wt%	7.99	9.53	11.0	12.8	13.3
Cl ⁻	wt%	9.51	8.04	7.00	4.99	4.83
CO ₃ ⁻²	wt%	0.040	0.034	0.040	0.025	0.024
NaOH	wt%	10.3	16.1	20.2	25.8	27.2
LiOH	wt%	5.11	3.76	3.40	2.59	2.45
NaCl	wt%	15.7	13.3	11.5	8.2	8.0

En función de las pruebas efectuadas de solubilidad anteriormente indicadas, se procedió a realizar el proceso en estado continuo, el cual arrojó los siguientes resultados:

Análisis químico de licor madre de hidróxido de litio 35 ° C

Parámetros		Unid.	Muestras de Licor madre a 35°C LiOH.H₂O			
<i>Identificación de Muestra</i>			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Litio	Li ⁺	wt%	1.30	1.29	1.23	1.14
Sodio	Na ⁺	wt%	10.1	10.1	9.97	10.1
Potasio	K ⁺	wt%	1.32	1.36	1.35	1.39
Hidróxido	OH ⁻	wt%	5.82	5.97	5.64	5.74
Cloruro	Cl ⁻	wt%	9.90	9.72	10.40	10.3
NaOH		wt%	6.20	6.61	6.18	6.94
LiOH		wt%	4.49	4.45	4.24	3.93
NaCl		wt%	14.4	14.0	15.1	14.9
KCl		wt%	2.52	2.59	2.57	2.65

Análisis químico de sólidos LiOH.H₂O lavados y sin lavar a 35°C:

Parámetros		Unid.	Sólidos s/ lavar	Sólidos Lavados
<i>Identificación de Muestra</i>			Muestra 1	Muestra 2
Litio	Li ⁺	wt%	15.70	15.80
Sodio	Na ⁺	wt%	0.86	0.56
Potasio	K ⁺	wt%	0.076	0.032
Hydróxido	OH ⁻	wt%	37.4	38.8
Cloruro	Cl ⁻	wt%	1.18	0.58
LiOH.H₂O		wt%	94.9	95.5
Licor Madre Retenido		wt%	5.8	--
Desplazamiento Licor Madre		wt%	--	58

Análisis químico del licor madre de cloruro de sodio 100 ° C:

Parámetros		Unid.	Muestras de Licor Madre NaCl a 100°C			
<i>Identificación de Muestra</i>			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Litio	Li ⁺	wt%	1.29	1.29	1.28	1.28
Sodio	Na ⁺	wt%	11.4	11.2	11.2	11.6
Potasio	K ⁺	wt%	1.44	1.45	1.5	1.56
Hydróxido	OH ⁻	wt%	6.96	7.06	7.12	7.20
Cloruro	Cl ⁻	wt%	10.40	10.40	10.10	9.95
NaOH		wt%	8.94	9.18	9.38	9.56
LiOH		wt%	4.45	4.45	4.42	4.42
NaCl		wt%	15.0	15.0	14.4	14.1
KCl		wt%	2.75	2.76	2.86	2.97

Análisis químico de sólidos de cloruro de sodio a 100 ° C:

Parámetros		Unid.	Sólidos sin lavar NaCl a 100°C (wetcake)			
<i>Identificación de Muestra</i>			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Litio	Li ⁺	wt%	0.13	0.07	0.05	0.036
Sodio	Na ⁺	wt%	37.2	37.8	37.6	37.5
Potasio	K ⁺	wt%	0.11	0.09	0.071	0.065
Hydróxido	OH ⁻	wt%	0.84	0.24	0.2	0.160
Cloruro	Cl ⁻	wt%	57.5	59.7	59.90	60.0
NaCl		wt%	94.6	98.3	98.6	98.8
Licor Madre Retenido		wt%	7.6	6.2	4.7	4.2

REIVINDICACIONES

1. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio por reacción con hidróxido de sodio, el cual permite reducir los costos de producción de hidróxido de litio monohidrato y reduce las emisiones de CO₂ en su producción, CARACTERIZADO porque comprende las siguientes etapas:
 - a. convertir cloruro de litio (LiCl) a hidróxido de litio (LiOH) desde una salmuera con contenido de Li entre 1% y 4% w/w, razón Li/Na entre 2 y 30 para producir hidróxido de litio, LiOH, mediante la reacción con una solución cáustica (licor madre 2 o LM2);
 - b. cristalizar dicho LiOH formado en etapa a), por medio de una cristalización fraccionada que se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 20°C y 60°C, y en un rango de concentración de NaOH entre 10,5% en peso a 0,1% en peso, de modo de producir una pulpa de LiOH.H₂O (hidróxido de litio monohidratado) crudo, sin co-precipitación de sodio;
 - c. someter a re-cristalización dicho hidróxido de litio monohidratado crudo en la etapa anterior, donde la recristalización comprende su disolución en agua someterlo a una segunda cristalización con el propósito de eliminar impurezas remanentes en el producto, desde donde se obtiene hidróxido de litio monohidratado de alta pureza;

- d. someter el licor madre (LM1) proveniente de Etapa b) a caustificación, mediante hacer reaccionar dicho LM1 con una solución de NaOH y luego se alimenta a la siguiente etapa e);
 - e. someter dicha mezcla de LM1 y NaOH de la etapa d), a una etapa de cristalización fraccionada en un rango de temperaturas entre 80°C y 120°C, de modo de separar por medio de dicha cristalización el NaCl del LiOH, de modo de obtener NaCl sólido sin coprecipitación de litio; y
 - f. someter la mezcla sólido-liquida formada en la etapa e) a una etapa de separación donde se genera un Licor Madre 2 (LM2), el cual es separado de los cristales de cloruro de sodio (NaCl), en donde dicho LM2 es enviado a la etapa a) como fuente de hidróxido y el NaCl se deja listo para su disposición final
2. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha solución cáustica contiene LiOH, NaOH, LiCl y otros iones, proveniente de dicha etapa f).
 3. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque dicha solución cáustica tiene una temperatura entre 80 °C y 120°C.
 4. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1,

- CARACTERIZADO porque en dicha etapa de cristalización de LiOH se genera un licor madre (LM1) líquido que se envía a la etapa d).
5. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 4, CARACTERIZADO porque en dicha etapa de cristalización de LiOH se efectúa un enfriamiento por efecto a que el licor madre proveniente de etapa f) posee una temperatura en un rango entre 80°C y 120°C.
 6. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha etapa de re-cristalización se lleva a cabo en un rango entre 20°C y 120°C.
 7. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicho hidróxido de litio monohidratado grado batería de alta pureza es enviado a etapas posteriores de secado y envasado, quedando listo para comercialización.
 8. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que dicha etapa de cristalizar el LiOH formado en etapa a), se lleve a cabo en a una temperatura entre 20°C y 60°C.
 9. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que dicho rango de concentración

- de NaOH en la etapa a) de cristalización de LiOH esté entre un 3% a un 10%.
10. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que dicha etapa de cristalización fraccionada donde se NaCl sólido sin coprecipitación de litio, se efectúa a una temperatura de 100°C
11. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que el NaOH en la etapa e) de cristalización de NaCl, está en un rango entre 3% y 10%.
12. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que en dicha etapa e) de cristalización de NaCl se efectúe evaporación de parte del agua contenida en la mezcla de LM1 y NaOH.
13. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que dicho líquido que es separado de la pulpa en la etapa b) de cristalización de LiOH corresponde al Licor Madre 1 (LM1) y posee las siguientes características:
- NaOH: 0,5% a 7%

- LiOH: 3% a 6%
- NaCl: 14% a 20%

14. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que la etapa de cristalización de LiOH (etapa b), efectuar una purga de licor madre con el fin de disminuir la acumulación de impurezas y así evitar impurezas en el producto final.

15. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que dicho Licor Madre 2 (LM2) que se genera en la etapa f) de cristalización de NaCl, posee las siguientes características:

- NaOH: 3% a 10%
- LiOH: 4% a 7%
- NaCl: 14% a 20%

16. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende que Durante la etapa e) de cristalización de NaCl o durante la etapa f) de separación de NaCl de LM2, efectuar una purga para evitar la acumulación de impurezas en el producto final.

17. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque además comprende que dichas etapas a) de conversión de LiCl a LiOH y b) de cristalización de LiOH , se efectúan en forma simultánea, es decir en una sola etapa en donde ocurren la reacción química de la conversión de LiCl a LiOH y el fenómeno de cristalización de LiOH .

18. Método para producción de hidróxido de litio monohidrato directamente de salmuera de cloruro de litio de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque además comprende que dichas etapas d) de caustificación y e) de cristalización de NaCl se efectúan en forma simultánea.

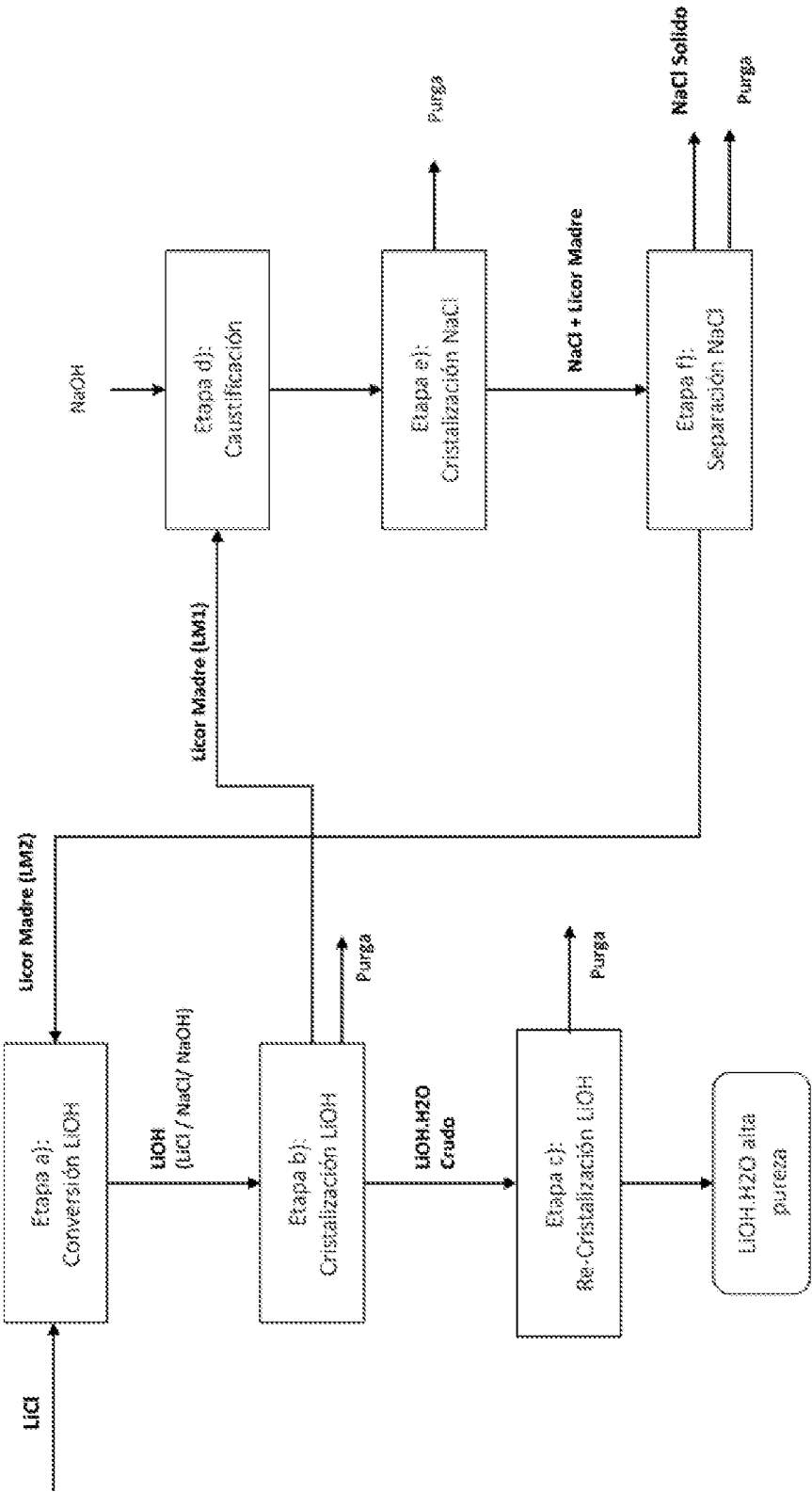


FIGURA 1

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/CL2021/050003

A. CLASIFICACION DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

IPC(8) - C01D 15/02; C01D 1/20; C01D 1/30 (2021.01)

CPC - C01D 15/02; C01D 1/20; C01D 1/30; C01D 1/44; C22B 3/20; H01M 4/049 (2021.05)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

see Search History document

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda see Search History document

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) see Search History document

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	US 2017/0233261 A1 (REED ADVANCED MATERIALS PTY LTD) 17 de Agosto de 2017 (17.08.2017) Todo el documento.	1-18
A	CN 109592699 A (SINOCHEM HEBEI CO LTD) 09 de Abril de 2019 (09.04.2019) Ver "maquina de traducción".	1-18
A	CN 111137908 A (CHANGSHA YUANPENG CHEMICAL TECHNOLOGY CO LTD) 12 de Mayo de 2020 (12.05.2020) Ver "maquina de traducción".	1-18
A	WO 2020/162796 A2 (ANGARSK ELECTROLYSIS CHEMICAL PLANT JOINT-STOCK COMPANY) 13 de Agosto de 2020 (13.08.2020) Ver "maquina de traducción".	1-18
A	US 2011/0044882 A1 (BUCKLEY et al) 24 de Febrero de 2011 (24.02.2011) Todo el documento.	1-18

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
25 de Junio de 2021

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
22 de Julio de 2021

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional ISA/US

Funcionario autorizado

N° de fax

N° de teléfono

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CL2021/050003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C01D 15/02; C01D 1/20; C01D 1/30 (2021.01)

CPC - C01D 15/02; C01D 1/20; C01D 1/30; C01D 1/44; C22B 3/20; H01M 4/049 (2021.05)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

see Search History document

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

see Search History document

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

see Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	US 2017/0233261 A1 (REED ADVANCED MATERIALS PTY LTD) 17 August 2017 (17.08.2017) entire document	1-18
	- CN 109592699 A (SINOCHEM HEBEI CO LTD) 09 April 2019 (09.04.2019) see machine translation	1-18
	- CN 111137908 A (CHANGSHA YUANPENG CHEMICAL TECHNOLOGY CO LTD) 12 May 2020 (12.05.2020) see machine translation	1-18 A
	WO 2020/162796 A2 (ANGARSK ELECTROLYSIS CHEMICAL PLANT JOINT-STOCK COMPANY) 13 August 2020 (13.08.2020) see machine translation	1-18 A
	US 2011/0044882 A1 (BUCKLEY et al) 24 February 2011 (24.02.2011) entire document	1-18 A
		A
		A



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 2021

Date of mailing of the international search report

JUL 22 2021

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Facsimile No. 571-273-8300

Authorized officer

Harry Kim

Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300