

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-534444

(P2017-534444A)

(43) 公表日 平成29年11月24日 (2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J</b> 20/08 (2006.01)	<b>B 0 1 J</b> 20/08 C	4 D 6 2 4
<b>C 0 2 F</b> 1/28 (2006.01)	<b>C 0 2 F</b> 1/28 A	4 G 0 6 6
<b>B 0 1 J</b> 20/30 (2006.01)	<b>B 0 1 J</b> 20/30	4 G 0 7 6
<b>C 0 1 F</b> 7/04 (2006.01)	<b>C 0 1 F</b> 7/04 Z	
<b>C 0 1 F</b> 7/00 (2006.01)	<b>C 0 1 F</b> 7/00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)		

(21) 出願番号 特願2017-519850 (P2017-519850)  
 (86) (22) 出願日 平成27年10月16日 (2015.10.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月13日 (2017.4.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/056095  
 (87) 国際公開番号 W02016/069297  
 (87) 国際公開日 平成28年5月6日 (2016.5.6)  
 (31) 優先権主張番号 62/072, 849  
 (32) 優先日 平成26年10月30日 (2014.10.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 594066006  
 アルベマール・コーポレーション  
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70801パ  
 トンルージュ・フロリダストリート451  
 (74) 代理人 110000741  
 特許業務法人小田島特許事務所  
 (72) 発明者 チエン, チー・ファン  
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70809パ  
 トンルージュ・シヨアラインドライブ11  
 011  
 (72) 発明者 ニーマン, ヤン  
 オランダ・3607シービー マールセン  
 ・ファザンテンカンブ29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブラインから価値のあるリチウムを回収するための吸着剤

## (57) 【要約】

ブラインから価値のあるリチウムを回収するのに有用な粒状吸着剤の調製方法が開示される。該方法は、任意でアルカリ塩化物の存在下にてリチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液と粒状水酸化アルミニウムを反応させることを含む。粒状水酸化アルミニウムは少なくとも300ミクロンの平均粒度を有する圧縮された水酸化アルミニウムであることができる。該方法によって得られる粒状吸着剤及びブラインから価値のあるリチウムを回収するためのその使用が開示される。

【選択図】 図1

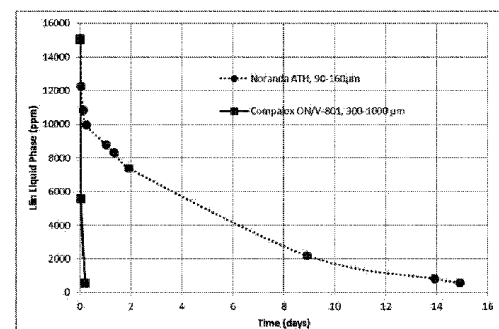


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式  $(\text{LiOH})_a(\text{LiX})_{1-a} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$  の粒状吸着剤の調製方法であって、その際、 $a$  は 0 ~ 1 であり、 $X$  はリチウム塩のアニオン部分であり、約 0.5 までのリチウム対アルミニウムのモル比を有し、任意でナトリウム塩の存在下にリチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液を粒状水酸化アルミニウムと反応させることを含む、前記調製方法。

## 【請求項 2】

前記リチウム塩が塩化リチウムであり、前記アルカリ水酸化物が水酸化ナトリウムであり、前記任意のナトリウム塩が存在するならば塩化ナトリウムである請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記粒状水酸化アルミニウムが少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、圧縮によって形態的に変えられている請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記粒状水酸化アルミニウムが少なくとも  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記水酸化アルミニウムがギブサイトである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

$a$  が 0.7 ~ 0.85 である請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 7】

式  $(\text{LiOH})_a(\text{LiX})_{1-a} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$  の粒状吸着剤の調製方法であって、その際、 $a$  は 0 ~ 1 であり、 $X$  はリチウム塩のアニオン部分であり、約 0.5 までのリチウム対アルミニウムのモル比を有する、少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、且つ圧縮によって形態的に変えられている粒状水酸化アルミニウムにリチウム塩を挿入することを含む、前記調製方法。

## 【請求項 8】

前記粒状水酸化アルミニウムが少なくとも  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する請求項 7 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

任意でアルカリ塩化物の存在下に、リチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液と前記粒状水酸化アルミニウムを反応させることによってリチウムを前記粒状水酸化アルミニウムに挿入する請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記リチウム塩が塩化リチウムであり、前記アルカリ水酸化物が水酸化ナトリウムであり、前記アルカリ塩化物が存在するならば塩化ナトリウムである請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

$a$  が 0.7 ~ 0.85 である請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 12】

式  $(\text{LiOH})_a(\text{LiX})_{1-a} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$  の粒状吸着剤の調製方法であって、その際、 $X$  はリチウム塩のアニオン部分であり、 $a$  は 0 ~ 1 であり、約 0.5 までのリチウム対アルミニウムのモル比を有する、任意でアルカリ塩化物の存在下にリチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液を、少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、且つ圧縮によって形態的に変えられている粒状水酸化アルミニウムと反応させることを含む、前記調製方法。

40

## 【請求項 13】

前記リチウム塩が塩化リチウムであり、前記アルカリ水酸化物が水酸化ナトリウムであり、前記アルカリ塩化物が存在するならば塩化ナトリウムである請求項 12 に記載の方法。

50

## 【請求項 14】

前記粒状水酸化アルミニウムが少なくとも  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 15】

a が 0.7 ~ 0.85 である請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 16】

さらに、X が酸のアニオン部分である前記酸 (HX) と前記吸着剤を反応させて前記吸着剤における LiOH を LiX に変換することを含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記酸が HCl である請求項 16 に記載の方法。

10

## 【請求項 18】

前記吸着剤の HX との前記反応がカラムにて行われる請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 19】

さらに、X が酸のアニオン部分である前記酸 (HX) と前記吸着剤を反応させて前記吸着剤における LiOH を LiX に変換することを含む請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 20】

前記酸が HCl である請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 21】

前記吸着剤の HX との前記反応がカラムにて行われる請求項 19 に記載の方法。

20

## 【請求項 22】

さらに、X が酸のアニオン部分である前記酸 (HX) と前記吸着剤を反応させて前記吸着剤における LiOH を LiX に変換することを含む請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 23】

前記酸が HCl である請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 24】

前記吸着剤の HX との前記反応がカラムにて行われる請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 25】

請求項 1 に記載の方法によって製作される粒状吸着剤。

## 【請求項 26】

請求項 7 に記載の方法によって製作される粒状吸着剤。

30

## 【請求項 27】

請求項 12 に記載の方法によって製作される粒状吸着剤。

## 【請求項 28】

請求項 16 に記載の方法によって製作される粒状吸着剤。

## 【請求項 29】

請求項 19 に記載の方法によって製作される粒状吸着剤。

## 【請求項 30】

請求項 22 に記載の方法によって製作される粒状吸着剤。

## 【請求項 31】

リチウム含有ブラインからの価値のあるリチウムの回収方法であって、請求項 28 に記載の方法によって製作される前記粒状吸着剤に前記リチウム含有ブラインを接触させること含む、前記回収方法。

40

## 【請求項 32】

リチウム含有ブラインからの価値のあるリチウムの回収方法であって、請求項 29 に記載の方法によって製作される前記粒状吸着剤に前記リチウム含有ブラインを接触させること含む、前記回収方法。

## 【請求項 33】

リチウム含有ブラインからの価値のあるリチウムの回収方法であって、請求項 30 に記載の方法によって製作される前記粒状吸着剤に前記リチウム含有ブラインを接触させること含む、前記回収方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム回収の分野、特にブラインからの  $LiCl$  のような価値のあるリチウムの回収に関する。特に、本発明はブラインからの価値のあるリチウムを回収するための吸着剤、その調製及びその使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムは多数の工業的用途において、たとえば、リチウム電池の製造において貴重であり、その回収方法の改善は絶えず求められている。

10

## 【0003】

ブライン溶液からリチウムを回収することは従来技術において既知である。従来技術におけるアプローチの1つは、イオン交換樹脂内で形成される微細結晶性アルミン酸リチウムを使用してリチウム含有ブラインから価値のあるリチウムを抽出することであった。別のアプローチは、リチウム塩が導入されている水酸化アルミニウムを含む吸着剤ペレットの使用であった。

## 【0004】

ブラインからリチウムを回収するための吸着剤ペレット及びその使用は米国特許第5,389,349号に記載されている。この特許は、塩化ナトリウムで飽和させている塩化リチウムの水溶液に水酸化アルミニウムを接触させることによる  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3$  の調製を開示している。0.2モル分画の塩化リチウムの最大負荷が報告された（さらなるリチウム負荷はペレットの破損を生じた）。ペレットの粒度は約140メッシュ以上であること（米国の標準篩サイズ）が開示されている。

20

## 【0005】

米国特許第5,599,516号及び米国特許第6,280,693号はブラインからのリチウムの回収のための吸着剤ペレットの調製及びその使用を開示している。これらの特許は、たとえば、結晶性のギブサイト、バイヤーライト、ノルドストランドまたはボーキサイトのような水和アルミナに基づく多結晶性の水和アルミナペレットを開示している。塩化ナトリウムの非存在下での  $LiOH$ （水酸化リチウム）のその中への注入によってペレットを形態的に変化させ、それはアルミナの結晶層の中で活性のあるリチウム特異的な部位を作り出す。式  $LiOH \cdot 2Al(OH)_3$  を有する注入されたアルミナペレット及び0.33モル分画まで負荷するリチウムは  $HCl$  による中和によって  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3$  に変換され、次いでブラインから価値のあるリチウムを取り出す過程で使用する事ができる。ペレットの粒度は約140メッシュ以上であること（米国の標準篩サイズ）が開示されている。

30

## 【0006】

これらの従来技術の方法は、粒子を粉砕しないで高いリチウム負荷を達成するために水酸化アルミニウムの結晶層への水酸化リチウムの非常に穏やかで緩慢な注入を必要とする。粒子の崩壊は、攪拌容器で実施される中和工程の間でも、且つブラインからのリチウムの回収のための詰めたカラムでの吸着剤の使用によっても生じる可能性があり、それによって吸着剤の耐用年数を縮めてしまう。

40

## 【0007】

米国特許第8,753,594号は、ポリマー材と混合したリチウムアルミニウム層間物質を含む、ブラインからリチウムを回収するための組成物を開示している。

## 【0008】

ブライン溶液からの価値のあるリチウムの回収は米国公開出願2012/0141342にて開示されている。

## 【発明の概要】

## 【0009】

本発明は、ブライン溶液から価値のあるリチウムを抽出するための従来技術で既知の吸

50

着剤を改良しようとし、且つ吸着剤調製の方法を改良し、節約しようとする。特定の実施形態では、本発明は、その構造強度、少量の細粒、高い吸着能、及び調製と使用の節約を特徴とする吸着剤粒子を提供する。

#### 【0010】

特定の実施形態では、本発明は、式  $(LiOH)_a(LiX)_{1-a} \cdot 2Al(OH)_3$  の粒状吸着剤の調製方法を含み、式中、X はたとえば、塩化物、臭化物、硝酸塩または硫酸塩のようなリチウム塩のアニオン部分であり、a は 0 ~ 1、好ましくは 0.5 ~ 0.95 であり、最も好ましくは 0.7 ~ 0.85 であり、それは、任意でナトリウム塩の存在下にて、リチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液を粒状水酸化アルミニウムと反応させて、約 0.50 の理論的最大値までのリチウム対アルミニウムの比を有する式  $(LiOH)_a(LiX)_{1-a} \cdot 2Al(OH)_3$  の粒状吸着剤を形成することを含む。次いでリチウムアルミニウム層間物質が酸 (HX) で中和されて層間物質における水酸化リチウムを  $LiX$  に変換し、式  $LiX \cdot 2Al(OH)_3$  を有する吸着剤を製作し、その際、酸は好ましくは HCl である。好まれる実施形態では、水溶液は任意で塩化ナトリウムの存在下にて塩化リチウムと水酸化ナトリウムを含有する。これらの実施形態に従ってリチウム塩 / アルカリ水酸化物の溶液を使用することによってブラインからのリチウム抽出に有用な吸着剤の経済的で、その上効果的な調製が可能になる。

10

#### 【0011】

本発明のさらなる実施形態では、約 0.50 までのリチウム対アルミニウムの比を有し、少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、圧縮によって形態的に変えられている粒状水酸化アルミニウムにリチウムを挿入することを含む、式  $(LiOH)_a(LiX)_{1-a} \cdot 2Al(OH)_3$  の粒状吸着剤の調製方法が提供され、式中、X はリチウム塩のアニオン部分であり、a は 0 ~ 1、好ましくは 0.5 ~ 0.95、最も好ましくは 0.7 ~ 0.85 である。この特定された平均粒度と形態的な変化を有する粒状水酸化アルミニウムを本明細書では「圧縮された ATH」と呼ぶ。好ましくは圧縮された ATH は少なくとも  $3 m^2/g$  の表面積を有する。そのように形成されたりチウムとアルミニウムの層間物質が次いで酸溶液 (HX) によって中和されて層間物質における水酸化リチウムを  $LiX$  に変換し、式  $LiX \cdot 2Al(OH)_3$  を有する吸着剤を製作し、その際、酸は好ましくは HCl である。本発明者らは、圧縮された ATH の使用が、並外れて良好な吸着剤の特徴、特に広い表面積を持つ大きな粒度、迅速な挿入速度、及び長持ちする粒子の完全性を持つ吸着剤の調製を可能にすることを見いだした。これらの実施形態では、リチウムイオンは、高い程度の ATH の変換と共に迅速な速度で ATH に挿入される一方で、粒子の完全性は維持され、細粒の形成は出来るだけ抑えられる。吸着剤がカラムに負荷されると、低い圧力低下で速い流速にて吸着 / 脱着工程の効率が持続される。さらに圧縮された ATH を利用する実施形態では、層間物質における水酸化リチウムの塩化リチウムへの中和はカラムにて生じることができ、その際、吸着剤は、低い圧力低下で速い流速にて塩酸のような酸を含有する液体を循環させることによって中和される。このことによって、中和が攪拌されている反応容器で実施される場合に経験する細粒の形成を実質的に防ぐまたはさらに排除する。

20

30

#### 【0012】

さらなる好まれる実施形態は、約 0.50 の理論的最大値までのリチウム対アルミニウムのモル比を有し、任意でアルカリ塩化物の存在下にて、リチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液を、少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、且つ圧縮によって形態的に変えられている粒状水酸化アルミニウムと反応させることを含む、式  $(LiOH)_a(LiX)_{1-a} \cdot 2Al(OH)_3$  の粒状吸着剤の調製方法を提供し、式中、X はリチウム塩のアニオン部分であり、a は 0 ~ 1、好ましくは 0.5 ~ 0.95、最も好ましくは 0.7 ~ 0.85 である。この実施形態では、リチウム塩は好ましくは塩化リチウムであり、アルカリ水酸化物は好ましくは水酸化ナトリウムであり、アルカリ塩化物は存在するならば好ましくは塩化ナトリウムである。生成物を酸 (HX) と反応させて吸着剤における  $LiOH$  を  $LiX$  に変換し、その際、HX は好ましくは塩酸である。

40

50

## 【 0 0 1 3 】

さらなる実施形態では、本発明は、記載されているような方法の 1 つによって作製される、ブラインからリチウムを回収するための吸着剤を含む。

## 【 0 0 1 4 】

その上さらなる態様では、本発明は、リチウム含有ブラインからリチウムを取り出す方法を含み、それは、記載されているような方法の 1 つによって作製される吸着剤にリチウム含有ブラインを接触させることを含む。

## 【 0 0 1 5 】

本発明のさらなる特徴及び利点は以下の詳細な記載から明らかであろう。

## 【 図面の簡単な説明 】

10

## 【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 別の種類の水酸化アルミニウムと比べた、圧縮された A T H を用いた吸着剤の調製の間、経時的（日数）に溶液に残るリチウムを示すグラフである。

【 図 2 】 別の種類の水酸化アルミニウムと比べた、圧縮された A T H を用いた吸着剤の調製の間、経時的（時間）に溶液に残るリチウムを示すグラフである。

【 図 3 】 本発明に係る吸着剤の塩酸による中和の動態を示すグラフである。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 7 】

本発明の第 1 の実施形態では、任意でアルカリ塩化物の存在下にてリチウム塩及びアルカリ水酸化物の溶液を粒状水酸化アルミニウムへの挿入によるリチウムの負荷に用いて、約 0 . 5 0 までのリチウム対アルミニウムの比を有する式  $(\text{LiOH})_a(\text{LiX})_{1-a} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$  の二重水酸化塩化アルミニウムリチウムを生成し、式中、X はリチウム塩のアニオン部分であり、a は 0 ~ 1、好ましくは 0 . 5 ~ 0 . 9 5、さらに好ましくは 0 . 7 ~ 0 . 8 5 である。次いでリチウムを負荷した物質を酸 ( H X )、好ましくは塩酸で中和して  $\text{LiOH}$  を  $\text{LiX}$  に変換する。これらの実施形態では、リチウム塩は好ましくは塩化リチウムであり、アルカリ水酸化物は好ましくは水酸化ナトリウムであり、任意のナトリウム塩は存在するならば好ましくは塩化ナトリウムである。  $\text{LiCl}$  溶液及び  $\text{LiCl} / \text{NaCl}$  溶液は、塩化リチウムがブラインから抽出される植物環境にて容易に利用可能であることが言及される。任意でアルカリ塩化物の存在下でのリチウム塩とアルカリ水酸化物の溶液の使用は、たとえば、水酸化リチウムの溶液を用いた従来技術の化学的性質に関連して粒状水酸化アルミニウムにリチウムを負荷することについて効率的であり、その上効果的である。これらの実施形態では、粒状水酸化アルミニウムは粒状水酸化アルミニウムのどんな形態（たとえば、ギブサイト、バイヤーライト、ノルドストランドまたはボーキサイトの物質）を含んでもよいが、好ましくは以下で記載されるような圧縮された A T H を含む。

20

30

## 【 0 0 1 8 】

粒状水酸化アルミニウムは、リチウムが所望の負荷に向かって粒状水酸化アルミニウムの構造の中に挿入されるような条件下において任意でアルカリ塩化物の存在下にてリチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液と反応させる。リチウム塩及びアルカリ水酸化物の溶液は、約 0 . 2 5 ~ 0 . 5 0 ( 0 . 5 0 は理論的的最大値である ) のリチウム対アルミニウムのモル比を有するリチウムとアルミニウムの層間物質を提供するようにリチウムを水酸化アルミニウムに挿入するのに十分な量及び濃度であるべきである。たとえば、溶液は 5 ~ 1 2 重量パーセント、好ましくは 6 ~ 1 1 重量パーセントのリチウム塩濃度を含有してもよい。リチウム塩の粒状  $\text{Al}(\text{OH})_3$  に対する比は約 0 . 3 ~ 1 . 0 : 1、好ましくは 0 . 4 ~ 0 . 8 : 1 モルである。アルカリ水酸化物の粒状  $\text{Al}(\text{OH})_3$  に対する比は約 0 . 3 ~ 1 . 0 : 1 モル、好ましくは 0 . 3 ~ 0 . 8 : 1 モルである。アルカリ塩化物の、存在するならば、粒状  $\text{Al}(\text{OH})_3$  に対する比は約 0 . 3 ~ 1 . 0 : 1 モルである。

40

## 【 0 0 1 9 】

挿入工程は加熱によって強化され、反応によって好まれる温度範囲は 2 0 ~ 1 0 0 、

50

好ましくは 50 ~ 90 である。

【0020】

本発明のさらなる実施形態では、粒状水酸化アルミニウムは、少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、圧縮によって形態的に変えられている（圧縮された A T H）。この実施形態は、約 0.50 までのリチウム対アルミニウムのモル比を有する、少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、且つ圧縮によって形態的に変えられている粒状水酸化アルミニウムにリチウムを挿入することを含む、式  $(LiOH)_a(LiX)_{1-a} \cdot 2Al(OH)_3$  の粒状吸着剤の調製方法を含み、式中、X はリチウム塩のアニオン部分であり、a は 0 ~ 1、好ましくは 0.5 ~ 0.95、さらに好ましくは 0.7 ~ 0.85 である。この実施形態では、そのそれぞれが参照によって本明細書に組み入れられる米国特許第 5,389,349 号、米国特許第 6,280,693 号及び米国特許第 8,753,594 号にて開示された化学的性質のような、リチウムを粒状水酸化アルミニウムに挿入するための任意の既知の化学的性質が採用されてもよい。しかしながら、好ましくは、挿入は、上記で記載されているように、任意でアルカリ塩化物（好ましくは NaCl）の存在下にてリチウム塩（好ましくは LiCl）及びアルカリ水酸化物（好ましくは NaOH）を含有する水溶液と圧縮された A T H を反応させることによって実施される。圧縮された A T H の実施形態では、圧縮された A T H へのリチウムの負荷は非常に迅速に進行する。

10

【0021】

圧縮された A T H は粒状  $Al(OH)_3$  の形態であり、本明細書で定義されているように相対的に大きな粒度（少なくとも 300 ミクロン、且つ好ましくは 300 ミクロンを超える平均粒径）、及び圧縮が原因で生じる A T H への形態変化を特徴とする。特に、水酸化アルミニウムは熱活性化に先立って（普通、ローラーによって）圧縮されている。圧縮された A T H は通常、圧縮（たとえば、ローラーによる）、粉碎（たとえば、ハンマーミルにて）、次いで篩分け（所望の粒度範囲に）を含む一連の工程から作製される。本方法の場合、所望の粒度範囲は 300 ~ 約 2000 ミクロン、さらに好ましくは 300 ~ 1000 ミクロンである。平均粒度は当業者によって容易に決定される。普通より小さいサイズの粒子は粒子全体の数パーセント未満であるべきである。圧迫する工程は粒度を高め、粒子の形態を変えてリチウムの負荷及び無負荷化の成績を高める。好適な圧縮された水酸化アルミニウム及びその調製は、その開示が参照によって本明細書に組み入れられる、たとえば、米国特許第 4,083,911 号にて開示されている。好適で好まれる物質は商品名 Compalox ON/V801 のもとで Albemarle 社から市販されている。圧縮された粒状水酸化アルミニウムは高い機械的強度を示し、それは、その調製及び使用の間での吸着剤粒子に対する損傷を防ぐ本発明の文脈で望ましい。加えて、粒状酸化アルミニウムの強度は、崩壊または損傷を起こさずに理論的な最大負荷能まで粒状物がリチウムで負荷されるのを可能にし、吸着剤としての粒子の長い寿命を可能にする。従って、本発明の最も好まれる実施形態は圧縮された A T H を用いて調製される吸着剤である。

20

30

【0022】

当業者に既知であるように、酸化アルミニウム粒状物は、性能に影響を及ぼさない微量のまたは軽微な量の他の物質（たとえば、他の金属）を含有してもよい。

【0023】

その上さらなる実施形態では、約 0.50 の理論的最大値までのリチウム対アルミニウムのモル比を有する、任意でアルカリ塩化物の存在下にてリチウム塩及びアルカリ水酸化物を含有する水溶液を、少なくとも 300 ミクロンの平均粒度を有し、且つ圧縮によって形態的に変えられている粒状水酸化アルミニウムと反応させることを含む、式  $(LiOH)_a(LiX)_{1-a} \cdot 2Al(OH)_3$  の粒状吸着剤の調製方法が提供され、式中、X はリチウム塩のアニオン部分であり、a は 0 ~ 1、好ましくは 0.5 ~ 0.95、さらに好ましくは 0.7 ~ 0.85 である。この実施形態では、リチウム塩は好ましくは塩化リチウムであり、アルカリ水酸化物は好ましくは水酸化ナトリウムであり、アルカリ塩化物は存在するならば好ましくは塩化ナトリウムである。粒状水酸化アルミニウムは好ましくは少なくとも  $3 m^2/g$  の表面積を有する。吸着剤は HX と反応して吸着剤における LiOH

40

50

を  $LiX$  に変換し、 $HX$  は好ましくは塩酸である。

【0024】

吸着剤を作製する種々の実施形態のすべてにおいて、挿入反応は、固定床、カラム等であってもよい任意の好適な反応器にて実施される。接触は、所望の程度の負荷に十分な時間、たとえば、1～100時間、好ましくは5～30時間維持される。後に続く実施例で示されるように、粒状水酸化アルミニウムが圧縮されたATHである場合、負荷に必要とされる反応時間が削減される。反応の進行として液相に残っているリチウムの濃度を測定することによって負荷反応がモニターされてもよい。本発明の圧縮されたATHの実施形態を用いて、少ない粒子の崩壊及び細粒の形成（1%未満）のみで0.45～0.50までのリチウム対アルミニウムのモル比の挿入が確実に達成される。

10

【0025】

吸着剤を作製する実施形態すべてにおいて、リチウム負荷の完了時、吸着剤は酸、好ましくは塩酸によって中和される。塩酸溶液による処理は吸着剤における  $LiOH$  を  $LiCl$  に変換する。吸着剤にさらされた中和溶液のpHが約5.0に低下すると中和反応は完了する。有利なことに、中和反応は負荷反応と同じ反応容器で実施されてもよい。好まれる実施形態では、負荷反応及び中和反応の双方が同一カラムで実施され、粒子状の吸着剤の床を連続的な溶液が通過する。これらの反応へのカラムの使用は、攪拌容器に比べて望ましくない細粒の形成を低減するまたは排除する。

【0026】

上記の方法によって記載されたように調製される吸着剤は、リチウム含有ブラインに吸着剤を接触させる技法を用いてブラインから  $LiCl$  のような価値のあるリチウムを回収するのに有用である。たとえば、そのそれぞれの開示が参照によって本明細書に組み入れられる *Isupov et al., Studies in Surface Science and Catalysis, 1998, Vol. 120, pp. 621-652*; 米国特許第5,389,349号; 米国特許第5,599,516号; 米国特許第6,280,693号; 米国特許第3,306,700号; 米国特許公開出願番号2012/0141342; 米国特許第4,472,362号; 及び米国特許第8,753,594号を参照のこと。リチウム抽出の反復サイクルでの使用については、吸着剤を水で洗浄してリチウムを取り外す。

20

【0027】

言及されたように、本発明の圧縮されたATHの実施形態は、吸着剤の調製、使用及び再生の間での粒子の完全性を維持しながら、高いリチウム負荷能を有する吸着剤を調製することを可能にする。これらの実施形態における吸着剤の大きな粒径は、小さなサイズの粒子の使用に関連する高い圧力低下を回避し、高い流速と機器及び操作のコストの削減を可能にする一方で、反応カラム内での床としての吸着剤の使用を円滑にする。

30

【0028】

海水及び地下ブラインを含むどんなリチウム含有ブラインも本発明に従って処理されてもよい。ブラインは前の処理操作に由来する廃液を含んでもよい。

【実施例】

【0029】

以下の実施例は本発明の現在好まれる実施形態を説明するのであって、本発明の範囲の限定としてではなく説明に役立つと解釈されるべきである。

40

【0030】

実施例 1

この実施例では、圧縮されたATHを  $LiCl$  / 苛性溶液と反応させて吸着剤を製作する。 $LiCl : NaOH : ATH$  のモル比は0.5 : 0.5 : 1モル比であり、9.5%  $LiCl$  である。

【0031】

70 のオープンに入れた1リットルのプラスチック製ボトルにて9.5重量%の  $LiCl$  (1.5モル) と9.0重量パーセントの  $NaOH$  (1.5モル) を含有する溶液6

50



70 gと、Compalox ON/V-801の234 g(3.0モル)部分を反応させた。5時間後、内容物を濾過した。濾液は2079 ppmのLiを含有し、湿潤固形物は2.29%のLi及び19.75重量%のAl(0.45のリチウム対アルミニウムのモル比)を含有した。固形物の粒度データは表1にて示す。

【0032】

#### 実施例 2

この実施例では、圧縮されたATHをLiCl/苛性溶液と反応させて吸着剤を製作する。LiCl:NaOH:ATHのモル比は0.5:0.4:1であり、8.0重量% LiClである。

【0033】

70 のオープンに入れた2つの1リットルのプラスチック製ボトルにて8.0重量%のLiCl(3.5モル)と6.0重量%のNaOH(2.8モル)を含有する溶液1855 gと、Compalox ON/V-801の546 g(7.0モル)部分を反応させた。24時間後、ボトルの合わせた内容物を濾過した。濾液は1710 ppmのLiを含有し、湿潤固形物(818 g)は2.69%のLi及び23.25重量%のAl(0.45のリチウム対アルミニウムのモル比)を含有した。固形物の粒度データは表1にて示す。

【0034】

#### 実施例 3

この実施例では、圧縮されたATHをLiCl/苛性溶液と反応させて吸着剤を作製する。NaClと、LiCl:NaOH:ATHのモル比=0.55:0.4:1と、7.0% LiClである。

【0035】

70 のオープンに入れた1リットルのプラスチック製ボトルにて7.0重量%のLiCl(1.73モル)、4.8重量%のNaOH(1.26モル)及び7.0%のNaClを含有する溶液1049 gと、Compalox ON/V-801の246 g(3.15モル)部分を反応させた。50時間後、内容物を濾過した。濾液は1860 ppmのLiを含有し、湿潤固形物は2.74%のLi及び22.8重量%のAl(0.47リチウム対アルミニウムのモル比)を含有した。固形物の粒度データは表1にて示す。

【表 1】

表 1

粒度 <sup>B C</sup>	ON/V-801 Al(OH) <sub>3</sub>	LiX・2Al l(OH) <sub>3</sub> 実施例 1	LiX・2Al l(OH) <sub>3</sub> 実施例 2	LiX・2Al l(OH) <sub>3</sub> 実施例 3
< 101 μm (%)	2.6	4.6	1.3	1.4
D10 (μm)	388	165	310	306
D50 (μm)	594	346	583	581
D90 (μm)	831	580	892	886

B C = ベックマン・コールターのレーザー回折粒度分析計

【0036】

#### 実施例 4

市販のギブサイトをLiCl及び苛性溶液と、LiCl:NaOH:ATHのモル比=0.5:0.5:1及び9.2% LiClで反応させた。

【0037】

70 のオープン(Ika KS 4000i)に入れた密閉型の1リットルのプラスチック製バケツにて9.2重量%のLiCl(1.5モル)と8.7重量%のNaOH(

10

20

30

40

50

1.5 モル) を含有する溶液 692 g と Noranda 由来の ATH (篩分画 90 ~ 160  $\mu\text{m}$ ) の 234 g (3.0 モル) 部分を反応させた。0.5 時間後及び 1 時間後に混合物をホモジネートした。その後、ホモジネートの後定期的に液体試料を取り出し、イオンクロマトグラフィによって液相における Li を分析し、経時的な Li の挿入をモニターした。図 1 及び図 2 を参照のこと。358 時間後、内容物を静かに移し (液体は 3.8 グラムの細粒を含有した)、その後濾過した。濾液は 572 ppm の Li を含有し、湿潤固形物は 2.31 % の Li 及び 18.64 重量 % の Al を含有した。

【0038】

#### 実施例 5

LiCl : NaOH : ATH のモル比 = 0.5 : 0.5 : 1、及び 9.2 % LiCl にて、LiCl 及び苛性溶液によって、圧縮された ATH を活性化する。

【0039】

70 のオープン (Ika KS 4000 i) に入れた密閉型の 32 オンスのプラスチック製バケツにて 9.2 重量 % の LiCl (1.5 モル) と 8.7 重量 % の NaOH (1.5 モル) の溶液 692 g と Compalox ON/V-801 の 234 g (3.0 モル) 部分を反応させた。ホモジネートの後定期的に液体試料を取り出し、イオンクロマトグラフィによって液相における Li を分析し、経時的な Li の挿入をモニターした。図 1 及び図 2 を参照のこと。5 時間後、内容物を濾過した。濾液は 560 ppm の Li を含有し、湿潤固形物は 2.47 重量 % の Li 及び 20.73 重量 % の Al を含有した。

【0040】

実施例 4 と実施例 5 の結果を比べると、図 1 及び図 2 で示すように、リチウムの挿入は圧縮された ATH を用いてはるかに速く進むことが十分に理解され得る。さらに、実施例 5 で製作された吸着剤の顕微鏡検査は、粒子の完全性が負荷の間、本質的に完全に維持されることを明らかにした。

【0041】

#### 実施例 6

この実施例は、カラムにおける  $(\text{LiOH})_a (\text{LiCl})_{1-a} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3$  の塩酸による中和を説明する。

【0042】

直径 2 " のジャケット付きガラス製カラムに、実施例 2 に由来する湿潤固形物の 798 g 部分 (6.87 モルの Al) を負荷した。次いで、500 ml / 分にて水を床上向流に供給して床から微粒子を取り除き、流出物が透明になるまで供給した。流出物を濾過し、4.6 g 及び < 0.6 % の微粒子を回収した。

【0043】

次いでカラムを 70 で維持しながら、600 ml / 分の一定速度にてカラムを通して上向流で水を循環させた。次いで塩酸の 20 % 溶液を計量ポンプを介して水再循環ポットに供給し、カラムに供給される水の 3.5 ~ 5.0 の pH 値を維持した。約 36 時間後、カラムを出る水流出物の pH が 5.0 に低下したとき、中和が完了した。図 3 を参照のこと。中和の間、3.6 g の微粒子を回収した (当初カラムに負荷したものの約 0.4 %)。811.7 g の湿潤固形物をカラムから取り外し、それら固形物の分析はそれらが 22.6 % の Al (6.79 モル) 及び 2.04 % Li (2.39 モル) を含有することを見つけた。

【0044】

#### 実施例 7

この実施例は、ブラインから価値のあるリチウムを回収するための本発明の吸着剤の有用性を確認する。実施例 6 に由来する固形物の 665.8 g 部分 (5.57 モルの Al) を、ブラインから LiCl バリューを回収するための吸着剤の試験用の直径 1 " のジャケット付きカラムに負荷した。

【0045】

調べたブラインの組成は、0.122 % の LiCl、15 % の NaCl、8.3 % の C

10

20

30

40

50

$\text{aCl}_2$ 、0.2%の $\text{B(OH)}_3$ 、1.1%の $\text{MgCl}_2$ 、及び0.36%の $\text{SrCl}_2$ だった。

#### 【0046】

吸着剤からリチウムを部分的に取り外し、ブラインから $\text{LiCl}$ を回収するための吸着剤を調製するために、70で0.3%の $\text{LiCl}$ を含有する4.6リットルの水を60g/分の一定流速で吸着剤を通して上向きに流した。重力によって水を床レベルまで排水した。床における水滞留量を重力によってブラインの空隙容量で置き換えた。

#### 【0047】

第1のサイクルについては、50g/分の一定流速にて70のカラムを通して8.8リットルのブラインを上向きに流した。このサイクルにおける供給ブラインからの価値のあるリチウムの回収は87%だった。設定した床高は43インチだった。重力によってブラインを床レベルまで排水し、床におけるブライン滞留量を飽和 $\text{NaCl}$ 溶液で置き換えた。

#### 【0048】

実施例5に由来する固形物の追加の60gをカラムに負荷して床高を約4フィートに増やした。70で0.18%の $\text{LiCl}$ を含有する5.3リットルの水を60g/分の一定流速で上向きに流し、吸着剤から $\text{LiCl}$ を取り外した。重力によって水を床レベルまで排水した。床における水滞留量を重力によってブラインの空隙容量で置き換えた。

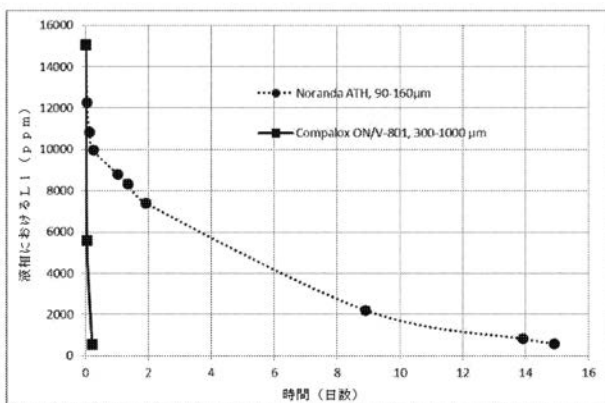
#### 【0049】

第2のサイクルについては、50g/分の一定流速にて70のカラムを通して11.14リットルのブラインを上向きに流した。このサイクルにおける供給ブラインからの価値のあるリチウムの回収は91%だった。設定した床高は約4フィートだった。

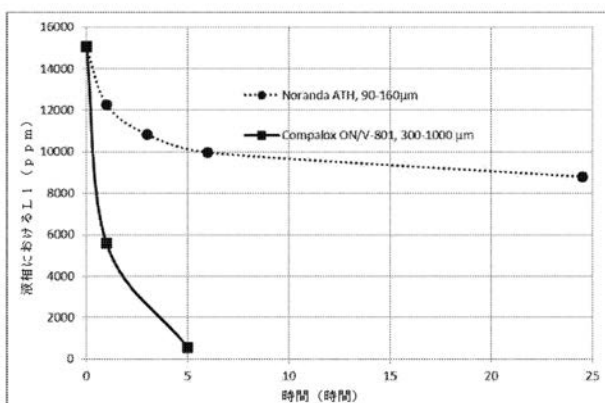
#### 【0050】

上記サイクルを16回繰り返したところ、吸着剤の性能の低下は認められなかった。

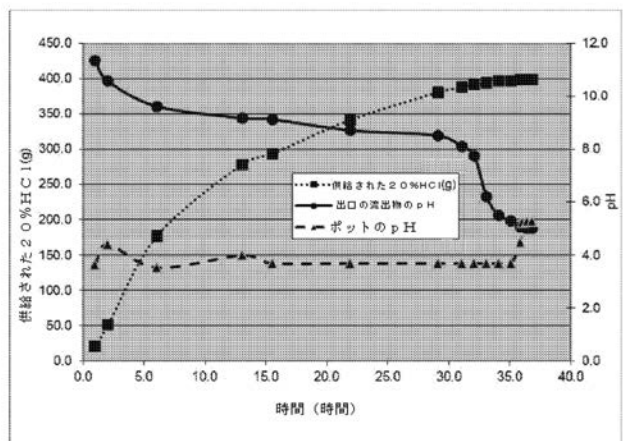
【図1】



【図2】



【図3】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/056095

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J20/08 B01J20/04 B01J20/30 B01J20/28 B01J20/34  
C01D15/04

ADD.

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)

B01J C01D C01F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 103 035 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 21 March 1984 (1984-03-21) page 5, line 3 - line 20 claims 1-3,7,8 example 1 page 4, line 5 - line 16 -----	1-11, 25-32
X	US 5 997 836 A (SATO TEIJI [JP] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 2, line 35 - line 41 column 9, line 9 - line 15 page 3; figure 3 column 9, line 38 - column 10, line 46 ----- -/--	1-11, 25-32

☒ 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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2016

Date of mailing of the international search report

25/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaluza, Nicoleta

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/056095

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. P. KOTSUPALO ET AL: "Effect of structure on the sorption properties of chlorine-containing form of double aluminum lithium hydroxide", RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, vol. 86, no. 4, 1 April 2013 (2013-04-01), pages 482-487, XP055161982, ISSN: 1070-4272, DOI: 10.1134/S1070427213040046 abstract Experimental; page 483 - page 484, left-hand column table 1 -----	25,26, 28,29, 31,32
X	US 4 348 295 A (BURBA III JOHN L) 7 September 1982 (1982-09-07) claims 1,2,6-10 column 2, line 57 - column 3, line 3 -----	1-11, 25-32 12-24,33
Y	Anonymous: "Compalox ON/V-801", 1 January 2003 (2003-01-01), XP055263344, Retrieved from the Internet: URL:http://www.martinswerk.de/PDF/Martinal ON-V801.pdf [retrieved on 2016-04-06] page 1 - page 2 -----	12-24,33
A	US 4 083 911 A (WEINGARTNER FRITZ ET AL) 11 April 1978 (1978-04-11) cited in the application the whole document -----	1-33
A	US 4 221 767 A (LEE JOHN M ET AL) 9 September 1980 (1980-09-09) the whole document -----	1-33

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/056095

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0103035	A1	21-03-1984	NONE
US 5997836	A	07-12-1999	CN 1172462 A 04-02-1998
			DE 69635445 D1 22-12-2005
			DE 69635445 T2 14-06-2006
			EP 0790214 A1 20-08-1997
			EP 1454883 A2 08-09-2004
			EP 1454884 A2 08-09-2004
			KR 100439636 B1 26-10-2004
			US 5997836 A 07-12-1999
			WO 9709274 A1 13-03-1997
US 4348295	A	07-09-1982	AU 576518 B2 01-09-1988
			AU 589133 B2 05-10-1989
			AU 3296684 A 20-03-1986
			AU 4615185 A 19-02-1987
			CA 1223742 A 07-07-1987
			DE 3436701 A1 10-04-1986
			EP 0211983 A1 04-03-1987
			IL 72967 A 29-02-1988
			JP H0421543 B2 10-04-1992
			JP S6174645 A 16-04-1986
			US 4348295 A 07-09-1982
US 4083911	A	11-04-1978	CA 1057731 A 03-07-1979
			CH 598137 A5 28-04-1978
			DE 2514758 A1 30-10-1975
			FI 751177 A 20-10-1975
			FR 2267982 A1 14-11-1975
			GB 1500797 A 08-02-1978
			IT 1037291 B 10-11-1979
			JP S589049 B2 18-02-1983
			JP S50151799 A 05-12-1975
			NL 7504650 A 21-10-1975
			SE 405843 B 08-01-1979
			US 4083911 A 11-04-1978
US 4221767	A	09-09-1980	NONE

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, 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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 マルス, グレゴリー・アラン

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 0 8 バトンルージュ・バードウエルドライブ 2 2 1 4

Fターム(参考) 4D624 AA04 AA05 AB15 BA13 BA14 BB01 BC01 CA01

4G066 AA13B AA20B AA33B AA34D BA09 BA20 BA36 CA45 DA07 DA08

FA03 FA05 FA21 FA37 GA11

4G076 AA04 AA10 AA18 AB24 BA13 BA43 BC07 BC08 BD02 CA02

CA26 DA25