

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 586**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**C07C 11/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2010 PCT/FR2010/050970**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.01.2011 WO11010023**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10734501 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2456740**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos fluorados olefínicos**

30 Prioridad:

**23.07.2009 FR 0955137**

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

**09.12.2016**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BOSSOUTROT, JEAN-MICHEL y  
SEDAT, PIERRE-MARIE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 593 586 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

Procedimiento de preparación de compuestos fluorados olefínicos

**Campo de la invención**

5 La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos fluorados olefínicos. Se refiere más en particular a un procedimiento para la preparación de hidrofluoropropenos.

**Antecedentes**

10 Los hidrofluorocarbonos (HFC) y en particular las hidrofluoroolefinas (las HFO), tales como 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) son compuestos conocidos por sus propiedades como refrigerantes y fluidos térmicos, ignífugos, propulsores, espumantes, agentes de soplado, gases dieléctricos, medio de polimerización o monómero, fluidos soportes, agentes para abrasivos, desecantes y fluidos para unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, las HFO no contienen cloro y así no plantean problema para la capa de ozono.

El 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) es un compuesto intermedio de síntesis en la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf).

15 La mayoría de los procedimientos de fabricación de hidrofluoroolefinas recurre a una reacción de deshidrohalogenación. Así, la patente internacional WO 03/027051 describe un procedimiento de fabricación de fluoroolefinas de fórmula  $CF_3CY=CX_nH_p$ , en la que X e Y representan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno elegido entre: flúor, cloro, bromo o yodo; n y p son números enteros y pueden valer independientemente cero, 1 ó 2 siempre que  $(n + p) = 2$ , comprendiendo poner en contacto un compuesto de fórmula  $CF_3C(R^1_aR^2_b)C(R^3_cR^4_d)$  con  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  que representan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno elegido entre flúor, cloro, bromo o yodo siempre que al menos uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  sea un átomo de halógeno y que al menos un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno estén situados sobre átomos de carbono adyacentes; a y b pueden ser independientemente cero, 1 ó 2 siempre que  $(a + b) = 2$ ; c y d independientemente pueden valer cero, 1, 2 ó 3 siempre que  $(c + d) = 3$ , con al menos un hidróxido de metal alcalino en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

Este documento explica en el ejemplo 2, que en ausencia de catalizador de transferencia de fase, no hay reacción cuando el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se pone en contacto con una disolución acuosa de 50% en peso de hidróxido de potasio (KOH) durante 24 horas a temperatura ambiente y bajo presión.

Este documento se refiere asimismo a una temperatura de reacción comprendida entre  $-20^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ .

30 La patente internacional WO 2008/075017 ilustra la reacción de deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) a  $150^\circ\text{C}$  en presencia de una disolución acuosa de 50 % en peso de KOH. En ausencia de catalizador de transferencia de fase, la conversión al cabo de 3 horas y media es de 57,8% y la selectividad en HFO-1225ye es de 52,4% (ensayo 1). En presencia de catalizador de transferencia de fase, esta conversión se logra al cabo de 2,5 horas solamente y la selectividad es prácticamente la misma (ensayo 4). Como indica la tabla 2 de este documento para aumentar la selectividad en HFO-1225ye, es necesario utilizar un disolvente orgánico.

La patente internacional WO 2007/056194 describe la preparación de HFO-1234yf por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) con una disolución acuosa de KOH o en fase gaseosa en presencia de catalizador, especialmente catalizador a base de níquel, carbono o una combinación de éstos.

40 El documento Knunyants et al, Journal of the USSR Academy of Sciences, Departamento de Química, "reactions of fluoro-olefins", informe 13, "catalytic hydrogenation of perfluoro-olefins", 1.960, describe de una manera diferente diversas reacciones químicas sobre compuestos fluorados. Este documento describe la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) por pase a través de una suspensión de KOH en polvo en dibutil éter para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (HFO-1225ye) con un rendimiento de 60% solamente. Este documento describe igualmente la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) por pase por una suspensión de KOH en polvo en dibutil éter con un rendimiento de 70% solamente.

50 Por otra parte, la figura 2 en la página 51 del segundo fascículo del nouveau traité de chimie minérale de P. Pascal, Ed. 1.963, muestra el ritmo de los equilibrios líquido - sólido del sistema agua e hidróxido de potasio y las medidas se recogen en la tabla en la página 52.

La reacciones de deshidrofluoración tal como se describieron anteriormente conducen, asimismo al compuesto hidrofluoroolefínico buscado, a la formación de agua y fluoruro de potasio. Por otra parte, la aplicación de dicha reacción de manera continuada no es fácil de llevar a escala industrial puesto que intervienen al menos tres fases

(gaseosa, líquida y sólida).

Los documentos de patente SU 709 537 y patente japonesa JP 2004 018308 divulgan la producción de  $\text{CaF}_2$  por tratamiento de una disolución de KF en presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

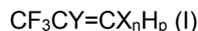
5 La presente invención proporciona un procedimiento de fabricación continuo o semi-continuo de un compuesto (hidro)fluoroolefínico que permite subsanar los inconvenientes ya citados. La presente invención tiene pues por objeto un procedimiento de fabricación continuo o semi-continuo de un compuesto (hidro)fluoroolefínico que comprende (i) poner en contacto en un reactor agitado, provisto de al menos una entrada para los reactivos y al menos una salida, al menos un compuesto que comprende de tres a seis átomos de carbono, al menos dos átomos de flúor y al menos un átomo de hidrógeno, con la condición de que al menos un átomo de hidrógeno y un átomo de flúor estén situados sobre átomos de carbono adyacentes, con hidróxido de potasio en un medio de reacción acuoso, para proporcionar el compuesto (hidro)fluoroolefínico, que se separa del medio de reacción en forma gaseosa y fluoruro de potasio, (ii) poner en contacto en medio acuoso fluoruro de potasio formado en (i) con hidróxido de calcio en un segundo reactor para proporcionar hidróxido de potasio y precipitar fluoruro de calcio, (iii) separación de fluoruro de calcio precipitado en la etapa (ii) del medio de reacción y (iv) eventualmente se recicla el medio de reacción después del ajuste eventual de la concentración de hidróxido de potasio en la etapa (i) caracterizado por que el hidróxido de potasio representa en el medio de reacción de la etapa (ii) entre 10 y 35% en peso con respecto al peso de mezcla de agua e hidróxido de potasio del medio.

La presente invención permite obtener así un procedimiento ventajoso pues por una parte, el hidróxido de potasio es más reactivo que el hidróxido de calcio en la reacción de deshidrofluoración y por otra parte, la conversión de hidróxido de calcio en fluoruro de calcio, subproducto valorizable es elevada.

La solicitante ha observado que el procedimiento según la presente invención permite obtener un tamaño medio al 50% en peso de la distribución granulométrica de cristales de fluoruro de calcio mayor que 10  $\mu\text{m}$ , e incluso mayor que 20  $\mu\text{m}$  y más en particular comprende entre 20 y 60  $\mu\text{m}$  y facilitar así las operaciones de lavado, filtración y reciclado de hidróxido de potasio.

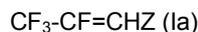
25 El medio de reacción de la etapa (i) se agita para asegurar una dispersión de gas en el medio líquido.

El procedimiento según la presente invención proporciona preferiblemente un compuesto (hidro)fluoroolefínico que comprende tres átomos de carbono, ventajosamente un compuesto (hidro)fluoroolefínico representado por la fórmula (I)



30 en la que Y representa un átomo de hidrógeno o halógeno elegido entre flúor, cloro, bromo o yodo y X representa un átomo de halógeno elegido entre flúor, cloro, bromo o yodo; n y p son números enteros y pueden valer independientemente cero, 1 ó 2 siempre que  $(n + p) = 2$ , poniendo en contacto un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CYRCR}'\text{X}_n\text{H}_p$ , en la que X, Y, n y p tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno cuando R' representa un átomo de flúor, con hidróxido de potasio en la etapa (i).

La presente invención es particularmente adecuada para la fabricación de un compuesto de fórmula (Ia)



40 en la que Z representa un átomo de hidrógeno o flúor a partir de un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CFRCHR}'\text{Z}$  en la que Z tiene el mismo significado que en la fórmula (Ia) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno cuando R' representa un átomo de flúor.

Así, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se puede obtener por deshidrofluoración de 1,2,3,3,3-pentafluoropropano con KOH y/o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano con KOH en la etapa (i). El 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno puede estar en forma de isómero cis y/o trans.

45 La presente invención puede ser utilizada asimismo para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno por deshidrofluoración de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano con KOH.

En la etapa (i) del procedimiento según la presente invención el hidróxido de potasio puede representar entre 20 y 75% en peso con respecto al peso de mezcla de agua e KOH presente en el medio de reacción acuoso, preferiblemente comprende entre 55 y 70%. Según el contenido, el hidróxido de potasio puede estar en forma de disolución acuosa o en estado fundido.

50 La etapa (i) se pone en práctica en general a una temperatura tal que se elimine el agua formada durante la reacción de deshidrofluoración, en parte o en su totalidad, del medio de reacción por formación de flujo gaseoso comprendiendo el compuesto (hidro)fluoroolefínico, resultado del reactor agitado. Esta temperatura está

preferiblemente comprendida entre 80 y 180°C, comprendida ventajosamente entre 125 y 180°C y muy especialmente comprendida entre 145 y 165°C.

5 La reacción de deshidrofluoración de la etapa (i) puede realizarse a presión atmosférica pero se prefiere trabajar a una presión mayor que la presión atmosférica. Ventajosamente, esta presión está comprendida entre 0,11 a 0,25 MPa (1,1 y 2,5 bares).

La reacción de la etapa (ii) puede realizarse en un reactor agitado o de lecho fluidizado haciendo reaccionar hidróxido de calcio, preferiblemente en suspensión acuosa, con fluoruro de potasio procedente de la etapa (i). La temperatura de reacción puede variar en grandes límites pero por razones económicas, está preferiblemente comprendida entre 50 y 150°C, ventajosamente entre 70 y 120°C y más ventajosamente entre 70 y 100°C.

10 Cuando se utiliza una suspensión de hidróxido de calcio en la etapa (ii), el hidróxido de calcio representa entre 2 y 40% en peso con respecto al peso de la suspensión.

15 Ventajosamente, la etapa (ii) se alimenta de fluoruro de potasio por el medio de reacción que procede de la etapa (i) que comprende agua, hidróxido de potasio y fluoruro de potasio. El fluoruro de potasio en la etapa (i) puede estar disuelto o en suspensión. El fluoruro de potasio representa preferiblemente entre 4 y 45% en peso del medio de reacción de la etapa (i).

En la etapa (ii) se hacen reaccionar dos moles de fluoruro de potasio con un mol de hidróxido de calcio para proporcionar un mol de fluoruro de potasio y dos moles de hidróxido de potasio. Esta generación de hidróxido de potasio permite limitar la necesidad eventual de volver a concentrar y disminuir así la adición de hidróxido de potasio en el procedimiento.

20 Se puede prever una etapa de dilución del medio de reacción entre la etapa (i) y la etapa (ii).

El fluoruro de calcio precipitado en la etapa (ii) se separa del medio de reacción, por ejemplo, por filtración y/o decantación. Previamente a la filtración, se puede prever un etapa de decantación. El fluoruro de calcio separado así se lava a continuación con agua.

25 Durante la etapa de decantación, se puede prever el reciclado de una parte de la suspensión concentrada en fluoruro de calcio en la etapa (ii). Ventajosamente, el índice de sólidos de fluoruro de calcio presente en el medio de reacción de la etapa (ii) está comprendido entre 2 y 30% en peso.

Después de la separación del fluoruro de calcio, el medio de reacción con o sin agua de lavado de fluoruro de calcio puede ser reciclado en la etapa (i) después del eventual ajuste del contenido en hidróxido de potasio.

Puede ser ventajoso utilizar un gas inerte en la etapa de deshidrofluoración.

30 El procedimiento según la presente invención presenta la ventaja de conducir a rendimientos elevados incluso en ausencia de catalizador de transparencia de fase y/o disolvente orgánico.

La presente invención comprende igualmente las combinaciones de formas preferidas cualquiera que sea el modo de realización.

### Parte experimental

#### 35 Ejemplo 1

En un reactor, se introduce 1 Kg de potasa al 50% en peso que contiene 9% en peso de KF y se calienta a 100°C. Se añade a continuación con agitación de 500 vueltas/min, 109 g de Ca(OH)<sub>2</sub> valorándose 96% en peso (siendo la impureza principal CaCO<sub>3</sub>). Al cabo de una hora de reacción, se recoge la suspensión. El índice de sólidos es de 3,5 % en peso y la composición del sólido en peso es la siguiente:

40 CaF<sub>2</sub>: 60%

Ca(OH)<sub>2</sub>: 36%

CaCO<sub>3</sub>: 4%

#### Ejemplo 2

Se opera como en el ejemplo 1 salvo que se introduce 1 Kg de potasa al 25% en peso.

45 La composición del sólido en peso, al cabo de una hora de reacción, es la siguiente:

CaF<sub>2</sub>: 95%

Ca(OH)<sub>2</sub>: 1%

CaCO<sub>3</sub>: 4%.

### Ejemplo 3

- 5 Se alimenta en continuo un reactor mantenido a 100°C y agitado a 500 v/min por una disolución de potasa resultado de la etapa de deshidrofluoración y valorándose después de dilución 28% en peso en potasa y 6% en peso KF. La suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> que alimenta al reactor titula 20% en peso. El tiempo de permanencia en el reactor es aproximadamente 1 h.

La filtrabilidad de la suspensión obtenida después de reacción es muy buena.

- 10 El índice de sólido de la suspensión a la salida del reactor es de 3,6% en peso.

La granulometría del fluoruro de calcio sintetizado es de 30 µm y su pureza mayor que 85% en peso.

### Ejemplo 4

- 15 La figura 1 proporciona el esquema de un modo de realización de la presente invención. Un reactor agitado (1), provisto de un dispositivo de calentamiento/enfriamiento y medida de temperatura del medio de reacción, que contiene una mezcla de agua y KOH en la que está presente KOH al 60% en peso en agua, se alimenta en continuo por una disolución de KOH fundida (2) en la que está presente KOH al 65% en peso en agua y por 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (3). La temperatura se mantiene a 150°C y la presión en el reactor es de 0,12 MPa (1,2 bares) absolutos. Los productos gaseosos salen del reactor por un orificio (4) situado en la tapa y el agua contenida en el flujo gaseoso se elimina por condensación (13).

- 20 La salida (5) del reactor (1) se diluye en línea por agua (6) para obtener un título en KOH de 30%. Esta mezcla se envía a la entrada del reactor (7) y se asegura pues la alimentación del reactor (7) en fluoruro de potasio, pudiendo estar en suspensión en el medio acuoso. Se introduce una suspensión de 15% en peso de hidróxido de calcio en agua en el reactor (7) por la vía (8). El reactor (7) se mantiene a una temperatura comprendida entre 70 y 80°C.

- 25 La salida del reactor (7) está asociada a un filtro (9) para separar el fluoruro de calcio del medio de reacción, después se lava con agua (10); el medio acuoso separado de fluoruro de calcio se recicla a continuación al reactor (1) después de ajustar la concentración de KOH. Se reciclan las aguas de lavado de fluoruro de calcio al recipiente (16) de preparación de la suspensión de hidróxido de calcio en agua. La mezcla de KOH fundido que alimenta al reactor (1) se prepara por evaporación (eliminación de agua (15)) de una disolución acuosa de 50% en peso de KOH (14) y de la disolución acuosa que proviene del filtro (9).

- 30 A la salida del reactor (1), la tasa de conversión molar de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano es mayor que 98%. La selectividad en 1,1,1,2,3 pentafluoropropano es mayor que 99%.

A la salida del reactor (7), la tasa de conversión molar de hidróxido de calcio es mayor que 85%.

### Ejemplo 5

- 35 Se opera como en el ejemplo 4 salvo que se alimenta el reactor (1) en continuo por 1,2,3,3,3-pentafluoropropano en vez de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano. El reactor agitado (1) contiene una mezcla de agua y KOH en la que está presente KOH al 65% en peso en agua.

A la salida del reactor (1), la tasa de conversión molar de 1,2,3,3,3-pentafluoropropano es mayor que 98%. La selectividad en 1,1,1,2 tetrafluoropropano es mayor que 99%.

### Ejemplo 6

- 40 Se alimenta en continuo un reactor mantenido a 80°C y agitado a 500 v/min por una disolución de potasa resultado de la etapa de deshidrofluoración y valorándose después de dilución 32,8% en peso en potasa y 9,7% en peso KF. La suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> que alimenta el reactor titula 15% en peso. El tiempo de permanencia en el reactor es aproximadamente 1 h. La filtrabilidad de la suspensión obtenida después de reacción es muy buena.

El índice de sólido de la suspensión a la salida del reactor es de 3,6% en peso.

- 45 La granulometría del fluoruro de calcio sintetizado es de 30 µm y su pureza mayor que 85% en peso.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación continuo o semi-continuo de un compuesto (hidro)fluoroolefínico que comprende (i) poner en contacto en un reactor agitado, provisto de al menos una entrada para los reactivos y al menos una salida, al menos un compuesto que comprende de tres a seis átomos de carbono, al menos dos átomos de flúor y al menos un átomo de hidrógeno, con la condición de que al menos un átomo de hidrógeno y un átomo de flúor estén situados sobre átomos de carbono adyacentes, con hidróxido de potasio en un medio de reacción acuoso, para proporcionar el compuesto (hidro)fluoroolefínico, que se separa del medio de reacción en forma gaseosa y fluoruro de potasio (ii) poner en contacto en medio acuoso fluoruro de potasio formado en (i) con hidróxido de calcio en un segundo reactor para proporcionar hidróxido de potasio y precipitar fluoruro de calcio, (iii) separación de fluoruro de calcio precipitado en la etapa (ii) del medio de reacción y (iv) eventualmente se recicla el medio de reacción después del ajuste eventual de la concentración de hidróxido de potasio en la etapa (i) caracterizado por que el hidróxido de potasio representa en el medio de reacción de la etapa (ii) entre 10 y 35% en peso con respecto al peso de mezcla de agua e hidróxido de potasio del medio.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto (hidro)fluoroolefínico de fórmula (I)
- $$\text{CF}_3\text{CY}=\text{CX}_n\text{H}_p \quad (\text{I})$$
- en la que Y representa un átomo de hidrógeno o halógeno elegido entre flúor, cloro, bromo o yodo y X representa un átomo de halógeno elegido entre flúor, cloro, bromo o yodo; n y p son números enteros y pueden valer independientemente cero, 1 ó 2 siempre que  $(n + p) = 2$ , se obtiene poniendo en contacto un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CYR}'\text{CR}'\text{X}_n\text{H}_p$ , en la que X, Y, n y p tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno cuando R' representa un átomo de flúor, con hidróxido de potasio en la etapa (i).
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto (hidro)fluoroolefínico es de fórmula (Ia)
- $$\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CHZ} \quad (\text{Ia})$$
- en la que Z representa un átomo de hidrógeno o flúor, comprende poner en contacto un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CFR}'\text{CHR}'\text{Z}$  en la que Z tiene el mismo significado que en la fórmula (Ia) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno cuando R' representa un átomo de flúor, con hidróxido de potasio en la etapa (i).
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se obtiene poniendo en contacto 1,2,3,3,3-pentafluoropropano con hidróxido de potasio y/o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano con hidróxido de potasio en la etapa (i).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el hidróxido de potasio puede representar entre 20 y 75% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH presente en el medio de reacción acuoso de la etapa (i), preferiblemente comprendido entre 55 y 70% en peso.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura de realización de la etapa (i) está comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 125 y 180°C y ventajosamente comprendida entre 145 y 165°C.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura de la etapa (ii) está comprendida entre 50 y 150°C y preferiblemente entre 70 y 120°C y ventajosamente entre 70 y 100°C.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa (ii) se alimenta en fluoruro de potasio por el medio de reacción procedente de la etapa (i).
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el fluoruro de potasio representa entre 4 y 45% en peso del medio de reacción de la etapa (i).
10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que se añade agua al medio de reacción de la etapa (ii).
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se filtra fluoruro de calcio en la etapa (iii) después de una eventual etapa de decantación.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que durante la decantación una parte de la suspensión concentrada en fluoruro de calcio se recicla en la etapa (ii).

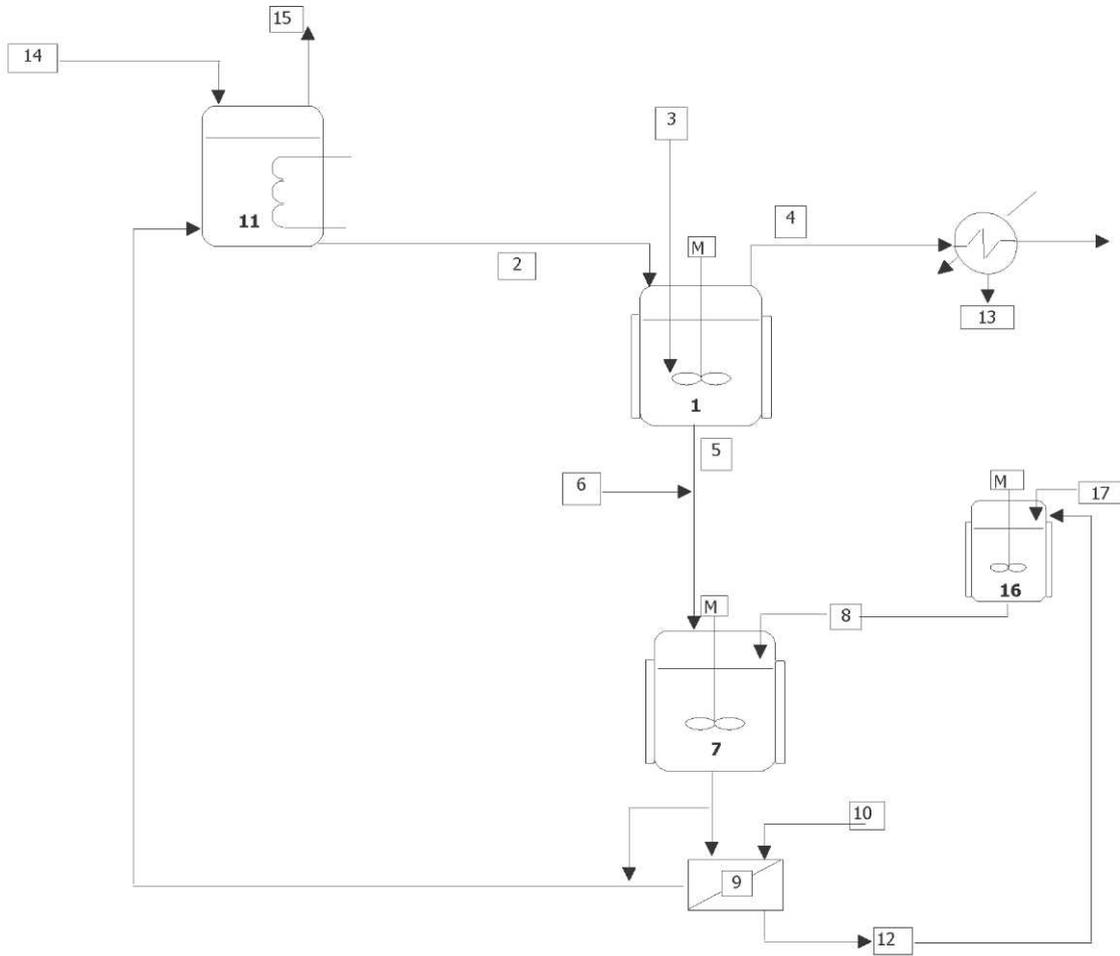


Figura 1