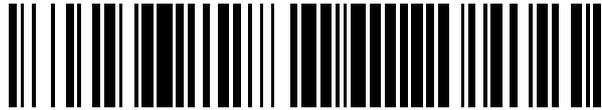


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 777**

51 Int. Cl.:

**C01D 15/04** (2006.01)

**C01B 25/455** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013 PCT/EP2013/060652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013 E 13725349 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2855357**

54 Título: **Preparación de fluoruro de litio de alta pureza**

30 Prioridad:

**25.05.2012 EP 12169563**

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

**15.06.2020**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Kennedyplatz 1  
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**BOLL, MATTHIAS;  
EBENBECK, WOLFGANG y  
KUCKERT, EBERHARD**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 766 777 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

Preparación de fluoruro de litio de alta pureza

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fluoruro de litio de alta pureza procedente de carbonato de litio, así como a fluoruro de litio con una morfología preferida.

10 Los compuestos de litio, por ejemplo hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), y tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), han adquirido una gran importancia industrial particularmente como sales conductoras en la producción de baterías de alto rendimiento. Otros compuestos de litio, por ejemplo hexafluoroarseniato de litio ( $\text{LiAsF}_6$ ), hexafluorostibato de litio ( $\text{LiSbF}_6$ ), fluoroperfluoroalquilfosfinatos de litio ( $\text{LiPF}(\text{R}^F)_3$ ) y difluorofosfato de litio ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ) son actualmente objeto de examen exhaustivo en cuanto a su conveniencia para ese mismo fin.

15 Con el fin de garantizar la capacidad de funcionamiento de dichas baterías y su vida útil, y por tanto su calidad, es importante en particular que los compuestos de litio usados sean de alta pureza y, más en particular, que contengan proporciones mínimas de otros iones metálicos tales como, en particular, iones de sodio o de potasio así como cantidades mínimas de cloruro corrosivo. Los iones metálicos extraños son responsables de cortocircuitos en las celdas debido a la formación de precipitados (documento US 7.981.388).

20 Para la preparación de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), fluoroperfluoroalquilfosfinatos de litio ( $\text{LiPF}(\text{R}^F)_3$ ), difluorofosfato de litio ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ), hexafluoroarseniato de litio ( $\text{LiAsF}_6$ ), hexafluorostibato de litio ( $\text{LiSbF}_6$ ) y tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ) o sales conductoras similares que contienen flúor con la pureza necesaria, normalmente se usa fluoruro de litio que ya tenga una pureza muy alta. Por tanto, la bibliografía con frecuencia también especifica el fluoruro de litio muy puro como "de calidad para batería".

25 Debido a este requisito, la técnica anterior ya ha descrito una serie de procedimientos para la obtención de fluoruro de litio muy puro.

30 Por el documento DE 198 09 410 A1 se conoce un procedimiento para la preparación y purificación de fluoruro de litio a partir de carbonato de litio de calidad técnica, en el que

a) el carbonato de litio apenas soluble en agua se convierte primero en hidrogenocarbonato de litio usando dióxido de carbono y, a este respecto, se disuelve,

35 b) la solución de hidrogenocarbonato de litio obtenida de esta forma a continuación se bombea a través de un intercambiador de iones (Lewatit® TP 207) con el fin de separar iones metálicos extraños,

c) el carbonato de litio purificado se precipita en la solución de hidrogenocarbonato de litio purificada de esta forma mediante la retirada de dióxido de carbono y

40 d) el carbonato de litio purificado se mezcla en última instancia con ácido fluorhídrico acuoso con el fin de obtener fluoruro de litio puro.

45 El rendimiento del fluoruro de litio según este procedimiento es del 66,4 % con respecto a la cantidad de carbonato de litio usada.

50 Por el documento RU 2.330.811 A se conoce un procedimiento para la preparación de fluoruro de litio a partir de carbonato de litio de calidad técnica, en el que asimismo en primer lugar se obtiene carbonato de litio puro mediante la reacción con dióxido de carbono, la purificación de la solución de hidrogenocarbonato de litio obtenida con un intercambiador de iones y la retirada de dióxido de carbono. A continuación este último se convierte de nuevo en hidrogenocarbonato de litio, y se convierte en fluoruro de litio mediante la adición de ácido fluorhídrico acuoso.

55 Procedimientos adicionales en los que se obtiene fluoruro de litio procedente de carbonato de litio de calidad técnica fácilmente disponible mediante la reacción de hidrogenocarbonato de litio o carbonato de litio pre-purificado con ácido fluorhídrico, fluoruro de hidrógeno anhidro o fluoruro de amonio también se conocen, por ejemplo, por los documentos US2011/0200508 A, CN 102030344 A, CN 10198022 A, CN101723413 A, CN101723414 A, CN101723415 A y CN101570337 A.

60 Un factor común en los procedimientos anteriormente mencionados es que o bien se requiere una etapa de purificación separada para el carbonato de litio usado o bien la conversión a fluoruro de litio se lleva a cabo solamente tras la conversión completa en el hidrogenocarbonato de litio que tiene mejor solubilidad en agua.

Una descripción de la representación técnica de fluoruro de litio se encuentra en Holleman-Wiberg, Lehrbuch del Anorganischen Chemie, 1995.

65

La técnica anterior muestra que técnicamente es muy complejo conseguir altas purezas y, en consecuencia, mediante los procedimientos conocidos hasta la fecha para la preparación o purificación de fluoruro de litio no se pueden satisfacer todos los requerimientos de pureza.

5 Por consiguiente, el problema abordado por la presente invención era proporcionar un procedimiento eficiente para la preparación de fluoruro de litio de alta pureza que no requiera ninguna operación de purificación compleja y proporcionase rendimientos altos constantemente, y con el que fuese posible preparar fluoruro de litio con una morfología que permitiese su uso sin problemas en reacciones posteriores. La solución para el objetivo y el objeto de la presente invención es ahora un procedimiento para la preparación de fluoruro de litio que contiene al menos las etapas de:

- a) proporcionar un medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto, poseyendo el carbonato de litio sólido utilizado para proporcionar un grado de pureza del 98,0 al 99,8 % en peso con respecto al producto anhidro
- 15 b) reacción del medio acuoso proporcionado de acuerdo con a) con fluoruro de hidrógeno gaseoso para dar una suspensión acuosa de fluoruro de litio sólido
- c) separación del fluoruro de litio sólido de la suspensión acuosa
- d) secado del fluoruro de litio separado.

20 Cabe señalar en este punto que el alcance de la invención comprende todas y cada una de las posibles combinaciones de los componentes, intervalos de valores o parámetros del procedimiento mencionados anteriormente y citados de aquí en adelante, en términos generales o en áreas de preferencia.

De acuerdo con la etapa a), se proporciona una solución acuosa que contiene carbonato de litio.

25 En el contexto de la invención, por el término "medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto" debe entenderse un medio líquido que

- i) contiene carbonato de litio disuelto, preferentemente en una cantidad de al menos 2,0 g/l, más preferentemente de 5,0 g/l hasta la solubilidad máxima en el medio acuoso a la temperatura seleccionada, lo más preferentemente de 7,0 g/l hasta la solubilidad máxima en el medio acuoso a la temperatura seleccionada. Más en particular, el contenido de carbonato de litio es de 7,2 a 15,4 g/l. La persona experta en la materia es consciente de que la solubilidad del carbonato de litio es de 15,4 g/l en agua pura a 0 °C, de 13,3 g/l a 20 °C, de 10,1 g/l a 60 °C y de 7,2 g/l a 100 °C, y en consecuencia ciertas concentraciones solo se pueden obtener a temperaturas determinadas
- 30 ii) contiene una proporción en peso de al menos el 50 % de agua, preferentemente el 80 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al peso total del medio líquido, y
- 35 iii) preferentemente también está libre de sólidos o tiene un contenido de sólidos superior al 0,0 hasta el 0,5 % en peso, preferentemente está libre de sólidos o tiene un contenido de sólidos superior al 0,0 hasta el 0,1 % en peso, más preferentemente está libre de sólidos o tiene un contenido de sólidos superior a 0,0 hasta el 0,005 % en peso, y más preferentemente está libre de sólidos,

40 en el que la suma total de los componentes i), ii) y preferentemente iii) no es superior al 100 % en peso, preferentemente del 98 al 100 % en peso y más preferentemente del 99 al 100 % en peso, con respecto al peso total del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto.

El medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto puede contener, en una forma de realización adicional de la invención, como componente adicional,

- 45 iv) al menos un disolvente orgánico miscible en agua. Disolventes orgánicos miscibles en agua adecuados son, por ejemplo, alcoholes mono o polihídricos tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, propilenglicol, propano-1,3-diol o glicerol, cetonas tales como acetona o etil metil cetona.

50 Si el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto contiene al menos un disolvente orgánico miscible en agua, su proporción puede ser, por ejemplo, superior al 0,0 % en peso hasta el 20 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, en el que entonces se aplica respectivamente que la suma de los componentes i), ii), iii) y iv) no es superior al 100 % en peso, preferentemente del 95 al 100 % en peso y más preferentemente del 98 al 100 % en peso, con respecto al peso total del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto.

60 No obstante, preferentemente el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto está libre de disolventes orgánicos miscibles en agua.

El medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto puede contener, en una forma de realización adicional de la invención, como componente adicional,

- 65 v) un agente de complejación, preferentemente en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,005 al 0,2 % en peso, con respecto al peso total del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto.

Los agentes de complejación preferentemente son aquellos cuyos complejos con iones de calcio e iones de magnesio forman complejos que poseen una solubilidad superior a 0,02 mol/l a un valor de pH de 8 y 20 °C. Ejemplos de agentes de complejación adecuados son el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y sus sales de metales alcalinos o de amonio, dándose preferencia al ácido etilendiaminotetraacético.

En una forma de realización de la invención, no obstante, el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto está libre de agentes de complejación.

El procedimiento para proporcionar la solución acuosa que contiene carbonato de litio preferentemente es la puesta en contacto de carbonato de litio sólido con un medio acuoso que está libre de carbonato de litio o que tiene un bajo contenido en carbonato de litio, de forma que el carbonato de litio sólido se disuelva al menos parcialmente. Se entiende que un medio acuoso que tiene un bajo contenido en carbonato de litio significa un medio acuoso que presenta un contenido de carbonato de litio de hasta 1,0 g/l, preferentemente de hasta 0,5 g/l, pero que no está libre de carbonato de litio.

El medio acuoso usado para el suministro cumple las condiciones mencionadas anteriormente en ii) y iii), y opcionalmente presenta los componentes iv) y v).

En el caso más simple, el medio acuoso es agua, preferentemente agua con una resistividad eléctrica específica de 5 MΩ·cm a 25 °C o superior.

En una forma de realización preferida, las etapas a) a d) se repiten una vez o más de una vez. En este caso, en la repetición para proporcionar el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto como medio acuoso libre de carbonato de litio o que tiene un bajo contenido en carbonato de litio, se utiliza el medio acuoso que se obtiene en una etapa c) anterior en la separación del fluoruro de litio sólido de la suspensión acuosa de fluoruro de litio. En este caso, el medio acuoso libre de carbonato de litio o que tiene un bajo contenido en carbonato de litio contiene fluoruro de litio disuelto, normalmente hasta el límite de saturación a la respectiva temperatura.

En una forma de realización, el medio acuoso libre de o con un bajo contenido carbonato de litio se puede poner en contacto con el carbonato de litio sólido en un reactor agitado, un reactor de flujo o cualquier otro aparato conocido por los expertos en la materia para la puesta en contacto de sustancias sólidas con sustancias líquidas. Preferentemente, en el sentido de un tiempo de residencia corto y la obtención de una concentración de carbonato de litio más próxima al punto de saturación en el medio acuoso usado, se usa un exceso de carbonato de litio, es decir, una cantidad suficiente tal que no puede realizarse una disolución completa del carbonato de litio sólido. Con el fin de limitar el contenido de sólidos de acuerdo con ii) en este caso, se realiza a continuación una filtración, sedimentación, centrifugación o cualquier otro procedimiento conocido por los expertos en la materia para la separación de sólidos del líquido, dándose preferencia a la filtración.

Si las etapas del procedimiento a) a c) se llevan a cabo de forma repetida y/o continua, se prefiere una filtración a través de un filtro de flujo cruzado.

La temperatura durante la puesta en contacto puede realizarse, por ejemplo, desde el punto de congelación al punto de ebullición del medio acuoso usado, preferentemente de 0 a 100 °C, más preferentemente de 10 a 60 °C y más preferentemente de 10 a 35 °C, en particular de 16 a 24 °C.

La presión durante la puesta en contacto puede ser, por ejemplo, de 100 hPa a 2 MPa, preferentemente de 900 hPa a 1200 hPa, en particular se prefiere especialmente la presión ambiente.

En el contexto de la invención, por carbonato de litio de grado técnico se entiende que posee un nivel de pureza del 95,0 a 99,9 % en peso, preferentemente del 98,0 a 99,8 % en peso y más preferentemente del 98,5 a 99,8 % en peso, con respecto al producto anhidro.

Preferentemente, el carbonato de litio de calidad técnica además contiene iones extraños, es decir, iones que no son iones de litio o de carbonato, en

- 1) un contenido de 200 a 5000 ppm, preferentemente de 300 a 2000 ppm y más preferentemente de 500 a 1200 ppm de sodio en forma iónica y/o
- 2) un contenido de 5 a 1000 ppm, preferentemente de 10 a 600 ppm, de potasio en forma iónica y/o
- 3) un contenido de 50 a 1000 ppm, preferentemente de 100 a 500 ppm y más preferentemente de 100 a 400 ppm de calcio en forma iónica y/o
- 4) un contenido de 20 a 500 ppm, preferentemente de 20 a 200 ppm y más preferentemente de 50 a 100 ppm de magnesio en forma iónica.

Además, el carbonato de litio de calidad técnica además contiene iones extraños, es decir, iones que no son iones de litio o de carbonato, en

- i) un contenido de 50 a 1000 ppm, preferentemente de 100 a 800 ppm, de sulfato y/o
- ii) un contenido de 10 a 1000 ppm, preferentemente de 100 a 500 ppm, de cloruro,

5 asimismo con respecto al producto anhidro.

En general se aplica que la suma total de carbonato de litio y los iones extraños anteriormente mencionados 1) a 4) así como, dado el caso, de i) y ii) no supera 1.000.000 ppm, con respecto al peso total del carbonato de litio de calidad técnica con respecto al producto anhidro.

10 En una forma de realización adicional, el carbonato de litio de calidad técnica presenta una pureza del 98,5 al 99,5 % en peso y un contenido de 500 a 2000 ppm de iones metálicos extraños, es decir, sodio, potasio, magnesio y calcio.

15 En una forma de realización adicional, el carbonato de litio de calidad técnica presenta adicionalmente un contenido de 100 a 800 ppm de iones extraños, es decir, sulfato o cloruro, con respecto al producto anhidro.

20 Las indicaciones en ppm proporcionados en la presente memoria, a menos que se indique explícitamente lo contrario, hacen referencia a partes en peso; los contenidos de los cationes y aniones mencionados se determina mediante cromatografía iónica, a menos que se indique lo contrario de acuerdo con las indicaciones en la parte experimental.

25 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el suministro del medio acuoso que contiene carbonato de litio o la puesta en contacto de un medio acuoso libre de o que tiene un bajo contenido carbonato de litio se realiza de forma discontinua o de forma continua, dándose preferencia al funcionamiento en continuo.

El medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto proporcionado de acuerdo con la etapa a) normalmente presenta un valor de pH de 8,5 a 12,0, preferentemente de 9,0 a 11,5, medido o calculado a 20 °C y 1013 hPa.

30 Antes de que el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto proporcionado de acuerdo con la etapa a) se use en la etapa b), se puede pasar a través de un intercambiador de iones, con el fin de retirar al menos parcialmente en particular iones de calcio y de magnesio. Para este fin, es posible usar, por ejemplo, intercambiadores de iones ligeramente ácidos o incluso muy ácidos. Para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención, los intercambiadores de iones se pueden usar en dispositivos tales como, por ejemplo, columnas de flujo que están rellenas con los intercambiadores catiónicos descritos anteriormente, por ejemplo, en forma de polvos, cuentas o gránulos.

40 Intercambiadores de iones particularmente adecuados son aquellos que contienen copolímeros de al menos estireno y divinilbenceno, que adicionalmente contienen, por ejemplo, grupos ácido aminoalquilenofosfónico o grupos ácido iminodiacético.

45 Los intercambiadores de iones de este tipo son, por ejemplo, los de tipo Lewatit TM, por ejemplo Lewatit TM OC 1060 (tipo AMP), Lewatit TM TP 208 (tipo IDA), Lewatit TM E 304/88, Lewatit TM S 108, Lewatit TP 207, Lewatit TM S 100; los de tipo Amberlite TM, por ejemplo Amberlite TM IR 120, Amberlite TM IRA 743; los de tipo Dowex TM, por ejemplo Dowex TM HCR; los de tipo Duolite, por ejemplo Duolite TM C 20, Duolite TM C 467, Duolite TM FS 346; y los de tipo Imac TM, por ejemplo Imac TM TMR, dándose preferencia a los de tipo Lewatit TM.

Se da preferencia al uso de intercambiadores de iones que tengan niveles mínimos de sodio.

50 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, no tiene lugar tratamiento alguno con intercambiadores de iones.

55 De acuerdo con la etapa b), el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto proporcionado de acuerdo con la etapa a) se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno gaseoso para dar una suspensión acuosa de fluoruro de litio sólido.

60 La reacción se puede realizar, por ejemplo, introduciendo o pasando una corriente gaseosa que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso hacia o a través del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto, o mediante pulverización o nebulización del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto, o haciendo que fluya, hacia o a través de un gas que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso.

Debido a la solubilidad muy alta del fluoruro de hidrógeno gaseoso en medio acuoso, se da preferencia a su paso sobre él, su pulverización, su nebulización o su paso a través, dándose incluso mayor preferencia a su paso sobre él.

65

5 Como corriente gaseosa que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso o gas que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso puede utilizarse o bien fluoruro de hidrógeno gaseoso tal cual o un gas que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso y un gas inerte, entendiéndose que gas inerte significa un gas que no reacciona con fluoruro de litio o fluoruro de hidrógeno o agua en las condiciones de reacción habituales. Ejemplos son aire, nitrógeno, argón y otros gases nobles o dióxido de carbono, dándose preferencia al aire e incluso aún más al nitrógeno.

La proporción de gas inerte puede variar a voluntad y es, por ejemplo, del 0,01 al 99 % en volumen, preferentemente del 1 al 20 % en volumen.

10 En una forma de realización preferida, el fluoruro de hidrógeno gaseoso usado contiene 50 ppm de arsénico en forma de compuestos de arsénico o inferior, preferentemente 10 ppm o inferior. Los contenidos de arsénico indicados se determinan fotométricamente después de la conversión en arseniuro de hidrógeno y su reacción con dietilditiocarbamato de plata para dar un complejo de color rojo (espectrofotómetro, por ejemplo, LKB Biochrom, Ultrospec) a 530 nm.

15 En una forma de realización asimismo preferida, el fluoruro de hidrógeno gaseoso usado contiene 100 ppm de ácido hexafluorosilícico o inferior, preferentemente 50 ppm o inferior. El contenido de ácido hexafluorosilícico indicado se determina fotométricamente como ácido silicomolibdico y su reducción con ácido ascórbico para dar un complejo de color azul (espectrofotómetro, por ejemplo, LKB Biochrom, Ultrospec). Las influencias disruptivas por los fluoruros se suprimen mediante ácido bórico, y las reacciones disruptivas de fosfato y arsénico mediante la adición de ácido tartárico.

25 Durante la reacción de acuerdo con la etapa b) se produce fluoruro de litio, que precipita debido al hecho de que es mucho menos soluble en el medio acuoso que el carbonato de litio, y en consecuencia forma una suspensión acuosa de fluoruro de litio sólido. El experto en la materia es consciente de que el fluoruro de litio posee una solubilidad de aproximadamente 2,7 g/l a 20 °C.

30 La reacción se realiza preferentemente de tal forma que la suspensión acuosa resultante de fluoruro de litio sólido alcance un valor de pH de 3,5 a 8,0, preferentemente de 4,0 a 7,5 y más preferentemente de 5,0 a 7,2. A estos valores de pH mencionados se libera dióxido de carbono. Con el fin de permitir su liberación de la suspensión, es ventajoso, por ejemplo, agitar la suspensión o pasarla a través de elementos de mezcla estáticos.

35 El solicitante sospecha, sin querer realizar ninguna afirmación científica definitiva, que la reacción con fluoruro de hidrógeno gaseoso, a diferencia de la técnica anterior, en la que se usa en particular ácido fluorhídrico acuoso, no da lugar a la aparición de altas concentraciones locales de fluoruro y compuestos de litio tal como hidrogenocarbonato de litio, y su consecuencia es que, en primer lugar, permite la precipitación de fluoruro de litio inusualmente puro. Además, se observa que el fluoruro de litio se obtiene con una forma morfológica que es particularmente ventajosa en procedimientos posteriores, especialmente en la preparación de sales complejas tales como hexafluorofosfato de litio.

40 Por eso, también se describe fluoruro de litio con un valor  $D_{50}$  de 15 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 15 a 300  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 15 a 200  $\mu\text{m}$  incluso más preferentemente de 20 a 200  $\mu\text{m}$ .

45 El fluoruro de litio posee además preferentemente un valor  $D_{10}$  de 5  $\mu\text{m}$  o superior, preferentemente de 10  $\mu\text{m}$  o superior. En otra forma de realización, el fluoruro de litio posee un valor  $D_{10}$  de 15  $\mu\text{m}$  o superior.

El valor  $D_{50}$  o el valor  $D_{10}$  significan el tamaño de partícula al cual y por debajo del cual está presente en conjunto el fluoruro de litio al 10 % en volumen o al 50 % en volumen.

50 Además, el fluoruro de litio posee preferentemente una densidad aparente de 0,8 g/cm<sup>3</sup> o superior, preferentemente de 0,9 g/cm<sup>3</sup> o superior y más preferentemente de 0,9 g/cm<sup>3</sup> a 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

55 Además, el fluoruro de litio posee preferentemente un nivel de pureza del 99,9000 al 99,9995 % en peso, preferentemente del 99,9500 al 99,9995 % en peso y más preferentemente del 99,9700 al 99,9995 % en peso, con respecto al producto anhidro.

Además, el fluoruro de litio posee preferentemente iones extraños en

- 60
- 1) un contenido de 0,1 a 75 ppm, preferentemente de 0,1 a 50 ppm y más preferentemente de 0,5 a 10 ppm y más preferentemente de 0,5 a 5 ppm de sodio en forma iónica y
  - 2) un contenido de 0,01 a 10 ppm, preferentemente de 0,5 a 5 ppm y más preferentemente de 0,1 a 1 ppm de potasio en forma iónica.

Además, el fluoruro de litio posee preferentemente iones extraños en

- 65
- 3) un contenido de 0,05 a 300 ppm, preferentemente de 0,1 a 250 ppm y más preferentemente de 0,5 a 100

ppm de calcio en forma iónica y/o

4) un contenido de 0,05 a 300 ppm, preferentemente de 0,1 a 250 ppm y más preferentemente de 0,5 a 50 ppm de magnesio en forma iónica.

5 Además, el fluoruro de litio posee, por ejemplo, iones extraños en

5) un contenido de 0,1 a 100 ppm, preferentemente de 0,5 a 10 ppm, de sulfato y/o

6) un contenido de 0,1 a 1000 ppm, preferentemente de 0,5 a 500 ppm, de cloruro,

10 igualmente con respecto al producto anhidro, y aplicándose que la suma de fluoruro de litio y de los iones extraños anteriormente mencionados no supera 1.000.000 ppm, con respecto al peso total del carbonato de litio de calidad técnica con respecto al producto anhidro.

15 En una variante, el fluoruro de litio contiene un contenido de iones metálicos extraños de en conjunto 300 ppm o inferior, preferentemente de 20 ppm o inferior y más preferentemente de 10 ppm o inferior.

20 El fluoruro de litio preparado de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para su uso en la preparación de sales conductoras que contienen flúor para baterías de iones de litio, tales como, más en particular, hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), fluoroperfluoroalquilfosfinatos de litio ( $\text{LiPF}(\text{R}^f)_3$ ), difluorofosfato de litio ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ), hexafluoroarseniato de litio ( $\text{LiAsF}_6$ ), hexafluorostibato de litio ( $\text{LiSbF}_6$ ) y tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ).

25 Por eso, también se describe un procedimiento para la preparación de sales electrolíticas que contienen flúor para baterías de iones de litio tales como, más en particular, hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), fluoroperfluoroalquilfosfinatos de litio ( $\text{LiPF}(\text{R}^f)_3$ ), difluorofosfato de litio ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ), hexafluoroarseniato de litio ( $\text{LiAsF}_6$ ), hexafluorostibato de litio ( $\text{LiSbF}_6$ ) y tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), que está caracterizado por que se usa el fluoruro de litio preparado de acuerdo con invención.

30 La temperatura durante la reacción de acuerdo con la etapa b) puede ascender, por ejemplo, desde el punto de congelación al punto de ebullición del medio acuoso usado que contiene carbonato de litio disuelto, preferentemente de 0 a 65 °C, más preferentemente de 15 a 45 °C y más preferentemente de 15 a 35 °C, en particular de 16 a 24 °C.

La presión durante la reacción de acuerdo con la etapa b) puede ascender, por ejemplo, de 100 hPa a 2 MPa, preferentemente de 900 hPa a 1200 hPa; en particular se prefiere especialmente la presión ambiente.

35 De acuerdo con la etapa c), se realiza la separación del fluoruro de litio sólido de la suspensión acuosa. La separación se realiza, por ejemplo, mediante filtración, sedimentación, centrifugación o cualquier otro procedimiento conocido por los expertos en la materia para la separación de sólidos y líquidos, dándose preferencia a la filtración.

40 Si el filtrado se vuelve a usar para la etapa a) y las etapas del procedimiento a) a c) se llevan a cabo de forma repetida, se prefiere una filtración a través de un filtro de flujo cruzado.

El fluoruro de litio sólido obtenido de esta forma normalmente posee un contenido de humedad residual del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso.

45 Antes de que el fluoruro de litio separado de acuerdo con la etapa c) se seque de acuerdo con la etapa d), se puede lavar una vez o más de una vez con agua o un medio que contiene agua y con disolventes orgánicos miscibles con agua. Se prefiere el agua. En particular es más preferida agua con una resistividad eléctrica de 15  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  a 25 °C o superior. Esto esencialmente elimina agua con iones extraños adheridos al fluoruro de litio sólido de la etapa c).

50 De acuerdo con la etapa d), se seca el fluoruro de litio. El secado se puede llevar a cabo en cualquier aparato conocido por los expertos en la materia para el secado. El secado se realiza preferentemente calentando el fluoruro de litio, preferentemente de 100 a 800 °C, más preferentemente de 200 a 500 °C.

55 Preferentemente, el secado se realiza hasta un contenido de agua del 0,2 % en peso o inferior, preferentemente del 0,1 % o inferior.

La presente invención se ilustra con detalle mediante la figura 1.

60 En un dispositivo para la preparación de fluoruro de litio 1, se suspende carbonato de litio sólido ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (s)) con agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y, si el dispositivo 1 no se llena por primera vez, el filtrado procedente de la unidad de filtración 19 en el depósito 3, disolviéndose el carbonato de litio al menos parcialmente. La suspensión obtenida de esta forma se transporta a través de la línea 4 mediante la bomba 5 a través de una unidad de filtración 6, que en este caso está configurada como filtro de flujo cruzado, recirculándose carbonato de litio no disuelto hacia el depósito 3 a través de la línea 7, e introduciéndose el filtrado, el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto, mediante la línea 8 en el reactor 9. En el reactor 9, a través de la línea 10, se introduce una corriente gaseosa que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso, que en este caso contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso y nitrógeno, en el espacio de gases

11 del reactor, que se encuentra por encima del espacio de líquidos 12 del reactor. La bomba 13 conduce el contenido del espacio de líquidos 12, que al principio consta esencialmente del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto y se convierte mediante la reacción en una suspensión que contiene fluoruro de litio sólido, a través de la línea 14 hacia una columna de cuerpos llenadores 15, en la que se promueve la liberación del dióxido de carbono formado durante la reacción de la suspensión. El dióxido de carbono y el nitrógeno utilizado como diluyente se descargan a través de la salida 16. Después de pasar a través de las columnas de cuerpos llenadores, el contenido del espacio de líquidos 12 conducido fuera del reactor 9 fluye a través del espacio de gases 11 de vuelta al espacio de líquidos 12. La recirculación a través del espacio de gases 11 posee la ventaja de que el área superficial del líquido se incrementa, parcialmente también mediante atomización pasiva, lo cual promueve la reacción con fluoruro de hidrógeno gaseoso. Después de que se haya alcanzado el valor de pH objetivo o se haya formado fluoruro de litio sólido suficiente, la suspensión de fluoruro de litio sólido que aparece se transporta por medio de la bomba 17 a través de la línea 18 hacia la unidad de filtración 19, que este caso está configurada como filtro de flujo cruzado. Se obtiene el fluoruro de litio sólido (LiF (s)); el filtrado, el medio acuoso libre de carbonato de litio o que tiene un bajo contenido en carbonato de litio, se recircula a través de la línea 20 hacia el depósito 3. Puesto que el fluoruro de litio obtenido posee un contenido residual de agua, y el agua también se descarga a través de la salida 16 junto con el dióxido de carbono, proporcionar el agua (H<sub>2</sub>O) al depósito 3, después del primer llenado del dispositivo 1, sirve esencialmente para compensar la pérdida de agua descrita anteriormente en ciclos adicionales.

Será evidente para el experto en la materia que los iones metálicos extraños tales como, más en particular, sodio y potasio, que forman carbonatos y fluoruros de una buena solubilidad en agua, estarán enriquecidos en la corriente de circulación del medio acuoso. No obstante, se ha comprobado que, incluso en el caso de un elevado número de ciclos de 10 a 500 ciclos, e incluso sin la descarga del filtrado de la unidad de filtración 19, pudo obtenerse una alta cantidad de fluoruro de litio de forma constante. Dado el caso, puede descargarse una parte del filtrado de la unidad de filtración 19 a través de la salida 20 en la válvula 21, que en este caso está configurada a modo de ejemplo como válvula de tres vías.

La recirculación del filtrado de la unidad de filtración 19 hacia el depósito 3 hace posible conseguir, en el caso de la preparación de fluoruro de litio, un nivel de conversión del 95 % o superior, en particular incluso del 97 % o superior en el caso de un alto número de ciclos de, por ejemplo, 30 o superior, entendiéndose que "nivel de conversión" significa el rendimiento del fluoruro de litio de alta pureza con respecto al carbonato de litio usado.

Realizaciones adicionales se deducen de los ejemplos.

### 35 **EJEMPLOS**

Las distribuciones de tamaño de partículas indicadas en los siguientes ejemplos se determinaron usando un analizador de partículas del tipo Coulter LS230 en etanol por difracción láser. Se llevaron a cabo tres mediciones por muestra y –siempre que no hubiese una tendencia evidente– se promediaron. A este respecto, cada medición duró 90 s. Los resultados indicados en lo sucesivo son los valores de "D<sub>10</sub>" y "D<sub>50</sub>", como se ha explicado anteriormente.

El análisis para aniones y cationes presentes se lleva a cabo mediante cromatografía iónica. Para este fin, se usan los siguientes aparatos y ajustes:

#### 45 **Cationes (Dionex ICS 2100):**

Columna: Columna analítica IonPac CS16 3\*250 mm con dispositivo de protección  
 Volumen de muestra: 1 µl  
 Eluyente: Ácido metanosulfónico 36 mM de concentración constante  
 Caudal de eluyente: 0,5 ml/min  
 Temperatura: 60 °C  
 SRS: CSRS 300 (2-mm)

#### 55 **Aniones (Dionex ICS 2100):**

Columna: Columna analítica IonPac AS20 2\*250 mm con dispositivo de protección  
 Volumen de la muestra: 1 µl  
 Eluyente: Gradiente de KOH: 0 min/15 mM, min/15 mM, 13 min/80 mM, 27 min/100 mM, 27,1 min/15 mM, 34 min/15 mM  
 Caudal de eluyente: 0,25 ml/min  
 Temperatura: 30 °C  
 SRS: ASRS 300 (2-mm)

**Ejemplo 1: Preparación de fluoruro de litio de alta pureza (de acuerdo con la invención)**

En un dispositivo de acuerdo con la Figura 1, el depósito 3 se cargó inicialmente con 500 g de carbonato de litio sólido de calidad de grado técnico (pureza: > 98 % en peso; Na: 231 ppm, K: 98 ppm, Mg: 66 ppm, Ca: 239 ppm) y 20 l de agua, y se preparó una suspensión a 20 °C. Después de unos cinco minutos, la suspensión se condujo a través de la unidad de filtración 6, que estaba realizada como filtro de flujo cruzado, y el medio resultante a este respecto que contiene carbonato de litio disuelto, en este caso una solución acuosa de carbonato de litio con un contenido del 1,32 % en peso, se condujo hacia el reactor 9 a través de la línea 8.

Después de que se hubo bombeado un total de 4 kg del medio al reactor 9, la alimentación de la unidad de filtración 6 se detuvo y, en el reactor 9, se inició la alimentación de fluoruro de hidrógeno gaseoso en el espacio de gases 11, con circulación de bombeo continua del medio a través de la bomba 13, la línea 14 y la columna de cuerpos llenadores 15. Esta adición dosificada se detuvo cuando el valor de pH de la solución bombeada en circulación fue de 7,0.

La suspensión resultante del reactor 9 se transportó por medio de la bomba 17 y la línea 18 a la unidad de filtración 19, que estaba diseñada en este caso como filtro de succión a presión y se filtró ahí, y el filtrado, un medio acuoso libre de carbonato de litio en este caso, se transportó a través de la línea 20 de vuelta al depósito 3. El medio acuoso libre de carbonato de litio presentaba un contenido de fluoruro de litio del 0,05 % en peso aproximadamente.

El proceso descrito anteriormente se repitió cinco veces.

El fluoruro de litio humedecido con agua (148 g en total) separado en la unidad de filtración 19 se extrajo y se lavó tres veces en un filtro de succión a presión adicional con agua con una conductividad de 5 MΩ·cm a 25 °C (respectivamente 30 ml).

El fluoruro de litio obtenido de esta forma se secó en un armario de secado al vacío a 90 °C y 100 mbar.

Rendimiento: 120 g de un polvo blanco fino.

El producto obtenido presentaba un contenido de potasio de 0,5 ppm y un contenido de sodio de 2,5 ppm; el contenido de magnesio del producto era de 99 ppm, el contenido de calcio de 256 ppm. El contenido de cloruro era inferior a 10 ppm.

La medición de la distribución del tamaño de partícula dio un valor  $D_{50}$  de 45 μm y un valor  $D_{10}$  de 22 μm. La densidad aparente fue de 1,00 g/cm<sup>3</sup>.

En el transcurso de la ejecución de 50 ciclos (repeticiones), se obtuvo un total del 97 % del litio usado en forma de fluoruro de litio de alta pureza.

**Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)**

En un dispositivo de acuerdo con la Figura 1, pero que adicionalmente presentaba, en la línea 8, una columna de flujo con un lecho del intercambiador de iones Lewatit TP 207, un copolímero de estireno y divinilbenceno que contiene grupos de ácido iminodiacético, el depósito 3 se cargó inicialmente con 500 g de carbonato de litio sólido de calidad de grado técnico (pureza: > 98 % en peso; Na: 231 ppm, K: 98 ppm, Mg: 66 ppm, Ca: 239 ppm) y 20 litros de agua, y se preparó una suspensión a 20 °C. Después de unos cinco minutos, la suspensión se condujo a través de la unidad de filtración 6, que estaba realizada como filtro de flujo cruzado, y el medio resultante a este respecto que contiene carbonato de litio disuelto, en este caso una solución acuosa de carbonato de litio con un contenido del 1,32 % en peso, se condujo al reactor 9 a través de la línea 8 y la columna de flujo descrita anteriormente. La conversión adicional se realizó correspondientemente al Ejemplo 1.

El intercambiador de iones usado se lavó previamente aclarando con una solución de carbonato de litio al 1 % aproximadamente hasta que el agua que sale de él tenía un contenido de sodio de <1 ppm.

Rendimiento: 149,8 g de un polvo blanco fino.

El producto obtenido presentaba un contenido de potasio de 0,5 ppm y un contenido de sodio de 1 ppm; el contenido de magnesio del producto era de 13 ppm, el contenido de calcio de 30 ppm. El contenido de cloruro era inferior a 10 ppm.

La medición de la distribución del tamaño de partícula dio un valor  $D_{50}$  de 36 μm y un valor  $D_{10}$  de 14 μm. La densidad aparente fue de 0,91 g/cm<sup>3</sup>.

**Ejemplo 3: Preparación de soluciones electrolíticas que contienen hexafluorofosfato de litio**

Una mezcla de aproximadamente 1,03 mol/h de fluoruro de hidrógeno gaseoso y 0,21 mol/h de tricloruro de fósforo gaseoso se pasó a través de un tubo de metal que tiene una longitud de 6 m aproximadamente y un diámetro interno de 8 mm, que se había calentado a 450 °C. Se introdujeron 8 l/h de cloro en esta mezcla de reacción y la mezcla de reacción se pasó a través de otro tubo metálico de 4 m de longitud aproximadamente que se había calentado a 250 °C.

El producto de reacción gaseoso se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se pasó a través de una frita de teflón a través de un tubo de acero inoxidable con un tubo interior de teflón con un diámetro interno de 45 mm que se había cargado hasta una altura de llenado de 190 mm con polvo de fluoruro de litio (300,0 g), preparado de acuerdo con el ejemplo 1. Durante la reacción, el polvo de fluoruro de litio se agitó con un agitador. El caudal fue de 40 l/h aproximadamente.

La mezcla de gas que abandonaba el reactor se recogió en una solución acuosa de hidróxido potásico (15 % en peso).

Después de un tiempo de reacción total de 7 horas, la adición dosificada de los eductos se sustituyó por la adición dosificada de un gas inerte, y el gas reactivo se desplazó del sistema.

Al lavar el residuo sólido de reacción con acetonitrilo anhidro, pudieron aislarse y detectarse un total de 76,9 g de hexafluorofosfato de litio. El fluoruro de litio sin convertir restante se reutilizó para experimentos adicionales.

El acetonitrilo se evaporó con exclusión de agua y oxígeno, y se recogió una cantidad suficiente del residuo obtenido en una mezcla de carbonato de dimetilo y carbonato de etileno (1:1 en p/p) de manera que se obtuvo una solución de hexafluorofosfato de litio al 11,8 % en peso. La solución se caracterizó, entre otras cosas, como sigue:

Na	<3 ppm
K	<1 ppm
Ca	<1 ppm
Mg	<1 ppm
Sulfato	<1 ppm
Cloruro	<1 ppm

### **Ejemplo 3a: Preparación de soluciones electrolíticas que contienen hexafluorofosfato de litio**

Una mezcla de aproximadamente 1,03 mol/h de fluoruro de hidrógeno gaseoso y 0,21 mol/h de tricloruro de fósforo gaseoso se pasó a través de un tubo de metal que tiene una longitud de 6 m aproximadamente y un diámetro interno de 8 mm, que se había calentado a 280 °C. Se introdujeron 8 l/h de cloro en esta mezcla de reacción y la mezcla de reacción se pasó a través de otro tubo de metal de 12 m de longitud aproximadamente que se había enfriado a 5 °C.

El producto de reacción gaseoso se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se pasó a través de una frita de teflón a través de un tubo de acero inoxidable con un tubo interior de teflón con un diámetro interno de 65 mm que se había cargado hasta una altura de llenado de 110 mm con polvo de fluoruro de litio (300,0 g), preparado de acuerdo con el ejemplo 1. Durante la reacción, el polvo de fluoruro de litio se agitó con un agitador. El caudal fue de aproximadamente 40 l/h.

La mezcla de gas que abandonaba del reactor se recogió en una solución acuosa de hidróxido potásico (15 % en peso).

Después de un tiempo de reacción total de 7 horas, la adición dosificada de los eductos se sustituyó por la adición dosificada de un gas inerte, y el gas reactivo se desplazó del sistema.

Al lavar el residuo sólido de reacción con acetonitrilo anhidro, pudo aislarse y detectarse un total de 76,9 g de hexafluorofosfato de litio. El fluoruro de litio sin convertir restante se reutilizó para experimentos adicionales.

El acetonitrilo se evaporó con exclusión de agua y oxígeno, y se recogió una cantidad suficiente del residuo obtenido en una mezcla de carbonato de dimetilo y carbonato de etileno (1:1 en p/p) de manera que, después de la filtración a través de una membrana de teflón de 200 nm, se obtuvo una solución de hexafluorofosfato de litio al 11,8 % en peso. La solución se caracterizó, entre otras cosas, como sigue:

Na	<3 ppm
K	<1 ppm
Ca	<1 ppm
Mg	<1 ppm
Sulfato	<1 ppm
Cloruro	<1 ppm

**Ejemplo 4 (para comparación)**

- 5 Análogamente al Ejemplo 3, se usó fluoruro de litio de la empresa Alfa Aesar al 98 % en peso disponible en el mercado. Este fluoruro de litio presentaba un valor  $D_{10}$  de  $0,43 \mu\text{m}$  y un valor  $D_{50}$  de  $4,9 \mu\text{m}$ . La densidad aparente era de  $0,65 \text{ g/cm}^3$ . El experimento se detuvo después de unos pocos minutos, puesto que se observó una descarga masiva de fluoruro de litio, que estaba bloqueando cada vez más las líneas en la dirección del flujo.

**Ejemplo 5 (para la comparación)**

- 10 Análogamente al Ejemplo 3, se usó fluoruro de litio de la empresa Sigma-Aldrich al 99 % en peso disponible en el mercado. Este fluoruro de litio presentaba un valor  $D_{10}$  de  $2,3 \mu\text{m}$  y un valor  $D_{50}$  de  $370 \mu\text{m}$ . La densidad aparente era de  $0,65 \text{ g/cm}^3$ . El experimento se detuvo asimismo después de unos pocos minutos, puesto que se observó una descarga masiva de fluoruro de litio, que estaba bloqueando cada vez más las líneas en la dirección del flujo.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de fluoruro de litio, que comprende al menos las etapas de:
- 5 a) proporcionar un medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto, poseyendo el carbonato de litio sólido utilizado para el suministro un grado de pureza del 98,0 al 99,8 % en peso con respecto al producto anhidro,
- b) reacción del medio acuoso proporcionado de acuerdo con a) con fluoruro de hidrógeno gaseoso para dar una suspensión acuosa de fluoruro de litio sólido
- 10 c) separación del fluoruro de litio sólido de la suspensión acuosa,
- d) secado del fluoruro de litio separado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto contiene al menos 2,0 g/l, preferentemente de 7,2 a 15,4 g/l de carbonato de litio.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto contiene una proporción en peso de al menos el 50 % en peso de agua, preferentemente del 80 % en peso, más preferentemente al menos del 90 % en peso, con respecto al peso total del medio líquido.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto comprende, como componente adicional, un agente de complejación, preferentemente en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,005 al 0,2 % en peso, con respecto al peso total del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto se proporciona mediante la puesta en contacto del carbonato de litio sólido con un medio acuoso que está libre de carbonato de litio o que tiene un bajo contenido de carbonato de litio, de manera que el carbonato de litio sólido se disuelve al menos parcialmente.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto proporcionado presenta un valor de pH de 8,5 a 12,0, preferentemente de 9,0 a 11,5, medido o calculado a 20 °C y 1013 hPa.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto proporcionado de acuerdo con la etapa a), antes de ser usado en la etapa b), se pasa sobre un intercambiador de iones con el fin de eliminar al menos parcialmente en particular iones de calcio y de magnesio.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la reacción de acuerdo con la etapa b) se lleva a cabo mediante la introducción o el paso de una corriente de gas que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso en o sobre el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto, o por pulverización o nebulización del medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto, o provocando que fluya hacia o a través de un gas que contiene fluoruro de hidrógeno gaseoso.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la reacción de acuerdo con la etapa b) se realiza de tal manera que la suspensión acuosa resultante de fluoruro de litio sólido alcanza un valor de pH de 3,5 a 8,0, preferentemente de 4,0 a 7,5 y más preferentemente de 5,0 a 7,2.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado por que** las etapas a) a d) se repiten una vez o más de una vez, y el medio acuoso que está libre de carbonato de litio o que tiene bajo contenido de carbonato de litio y que se usa para proporcionar el medio acuoso que contiene carbonato de litio disuelto es el medio acuoso que se ha obtenido en una etapa c) anterior en la separación del fluoruro de litio sólido de la suspensión acuosa.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** se lleva a cabo de manera que se alcanza un nivel de conversión del 95 % o superior.

Fig. 1

