

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 995 957**

21 Número de solicitud: 202390224

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

15.03.2023

30 Prioridad:

31.05.2022 CN 202210608686

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.02.2025

Fecha de concesión:

06.06.2025

45 Fecha de publicación de la concesión:

13.06.2025

73 Titular/es:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.00%)
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN y
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (50.00%)**

72 Inventor/es:

**TAN, Mingliang;
LI, Changdong;
RUAN, Dingshan;
ZHOU, You;
WANG, Jiaoping y
CHEN, Song**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Método para la recuperación eficiente del electrolito de la batería de iones de litio de desecho**

ES 2 995 957 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 995 957**

21 Número de solicitud: 202390224

57 Resumen:

La presente divulgación proporciona un método para la recuperación eficiente del electrolito de la batería de iones de litio de desecho, que comprende pulverizar la batería de iones de litio de desecho para obtener un material pulverizado con electrolito, y lavar el material pulverizado en una solución de sal, y una vez finalizado el lavado, realizar la separación sólido-líquido para obtener un filtrado, dejando que el filtrado permita la estratificación para obtener una fase acuosa y una fase orgánica, y mezclar la fase orgánica con metanol, realizando la destilación en condiciones de una temperatura de 60-100 °C, y un grado de vacío de 10-80 kPa para obtener un producto de carbonato de dimetilo crudo. En la presente divulgación, la solución de sal se utiliza para el lavado, y los solutos que no reaccionan con el electrolito se disuelven en la solución de sal, de modo que la densidad de la fase de agua se incrementa, y el electrolito se puede estratificar con la fase de agua y flotar en la fase de agua, realizando así la estratificación del electrolito y el agua. Durante el proceso de lavado de la solución de sal, algunos cationes metálicos en algunas sales entran en la fase orgánica. Bajo la catálisis de los cationes metálicos, el carbonato y el metanol se transesterifican para generar carbonato de dimetilo. El producto de carbonato de dimetilo crudo se destila bajo control de temperatura. Los productos de carbonato destilados son de alta pureza y se pueden vender en el mercado.

ES 2 995 957 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Método para la recuperación eficiente del electrolito de la batería de iones de litio de desecho

5 Campo de la invención

La presente divulgación se refiere al ámbito del uso de reciclaje del material de las baterías y, en particular, a un método para recuperar eficazmente el electrolito de las baterías de iones de litio de desecho.

10

Antecedentes de la invención

El electrolito en las baterías de iones de litio representa alrededor del 17 % de la batería, y generalmente está compuesto por solventes orgánicos de carbonato como el carbonato de etileno (EC), el carbonato de dimetilo (DMC), el carbonato de etilmetilo (EMC) y el carbonato de propileno (PC), el hexafluorofosfato de litio de sal de litio de electrolitos (LiPF₆), aditivos, etc. Durante el uso de baterías de iones de litio, algunos iones de litio migrarán al electrolito, y el contenido de litio en el electrolito de baterías de iones de litio de desecho puede alcanzar 7-14 g/L, que tiene un alto valor de recuperación.

20

En la actualidad, los mayores problemas de recuperación de electrolitos de iones de litio son:

1. Problema de recolección de electrolitos: el electrolito en la batería de iones de litio se distribuye entre las láminas de electrodo positivo y electrodo negativo y el diafragma, y cuando el electrolito se vierte fuera de la batería, la mayoría del electrolito permanece entre las láminas y el diafragma, y hay muy poco electrolito que se pueda verter directamente fuera de la batería; no hay un método de recolección eficiente o conveniente para el electrolito en el informe de la literatura actual. 2. Problema de recuperación de carbonatos: los carbonatos reportados en la literatura actual son todos productos carbonatados que se obtienen directamente por destilación al vacío, pero el producto carbonatado obtenido por destilación al vacío no es un solo carbonato, sino una mezcla que contiene varios carbonatos, que es difícil de reutilizar o de vender en el mercado.

30

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos antes mencionados existentes en la técnica anterior. Por esta razón, la presente divulgación

proporciona un método para recuperar eficientemente el electrolito de la batería de iones de litio de desecho, que puede recoger el electrolito de manera económica y eficiente, y el producto de carbonato destilado tiene una alta pureza.

De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para la recuperación eficiente de electrolitos de baterías de iones de litio de desecho, que comprende los siguientes pasos:

S1: Pulverizar la batería de iones de litio de desecho para obtener un material pulverizado con electrolito, y lavar el material pulverizado en una solución de sal, y realizar la separación sólido-líquido después del lavado para obtener un filtrado;

S2: Dejar el filtrado para la estratificación para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;

S3: Mezclar la fase orgánica con metanol, y destilar un producto de carbonato de dimetilo crudo bajo condiciones de una temperatura de 60-100 °C, y un grado de vacío de 10-80 kPa.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el electrolito comprende los siguientes componentes: sal de litio 1-2mol/L, carbonato de dimetilo 40-60 % en volumen, carbonato de etilo y metilo 5-25 % en volumen, carbonato de etileno 10-25 % en volumen y carbonato de propileno 0-10 % en volumen. La sal de litio es hexafluorofosfato de litio.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la solución de sal es una solución de sal neutra. Además, la sal en la solución de sal se selecciona de uno o más de cloruro de sodio, sulfato de sodio, cloruro de potasio o sulfato de potasio.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la concentración de masa de la solución de sal es de 5-25 %, y la relación líquido-sólido de la solución de sal con el material pulverizado es (2-8): 1 L/kg.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el lavado se realiza a una velocidad de agitación de 60-400 r/min.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la duración del lavado es de 5-30 min.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la fase acuosa se

devuelve al paso S1 para el lavado.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la duración de la clasificación para la estratificación es de 0,5-3 h.

5

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la relación de volumen de la fase orgánica al metanol es 1:(0,2-1).

10

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en la etapa S3, el producto de carbonato de dimetilo crudo se congela cristalizado, y luego el cristal de carbonato de dimetilo obtenido se calienta y se funde para obtener carbonato de dimetilo puro. Además, la temperatura de la cristalización congelada es de -5 ~ 3 °C.

15

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, antes de la destilación, la temperatura se eleva a 55-80 °C bajo presión normal para reaccionar durante 1-3 horas.

20

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la solución residual destilada entra en el siguiente proceso de extracción de litio. La solución residual destilada también puede separarse y purificarse para obtener subproductos como etilenglicol y propilenglicol mediante rectificación.

Según una realización preferida de la presente divulgación, tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

25

El componente principal del electrolito en la batería de iones de litio es el carbonato. Varios carbonatos son insolubles en agua y la densidad de carbonatos es muy cercana a la del agua. El carbonato no es ni soluble en agua ni estratificado con agua cuando se mezcla con agua, y forma pequeñas gotas en agua y es difícil de separar del agua. En la presente divulgación, una cierta concentración de solución de sal se utiliza para el lavado, y los solutos que no reaccionan con el electrolito se disuelven en la solución de sal, de modo que la densidad de la fase de agua se incrementa, y la densidad del electrolito es más pequeña que la de la fase de agua, de modo que el electrolito puede estratificarse con la fase de agua y flotar en la fase de agua para lograr la estratificación del electrolito y el agua. Además, algunos cationes metálicos en algunas sales entran en la fase orgánica durante el proceso de lavado de la solución salina, y bajo la catálisis de los cationes metálicos, el carbonato y el metanol se transesterifican para generar carbonato de dimetilo. Parte de la fórmula de reacción es la

30

35

siguiente: $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$ (carbonato de etileno) + $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (carbonato de propileno) + $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$. Los puntos de ebullición del etilenglicol, el propilenglicol y otros carbonatos resultante son todos superiores a 100 °C, mientras que el punto de ebullición del carbonato de dimetilo es solo 90 °C, por lo que el producto crudo del carbonato de dimetilo se puede destilar bajo control de temperatura, y posteriormente, el carbonato de dimetilo se puede purificar mediante cristalización congelada. La presente divulgación puede recoger el electrolito de manera económica y eficiente, y el producto de carbonato destilado tiene una alta pureza y se puede vender en el mercado.

Breve descripción de los dibujos

La presente divulgación se describirá adicionalmente a continuación en conjunto con los dibujos y realizaciones, en donde:

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de proceso de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

El concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos por la presente divulgación se describirán clara y completamente a continuación con referencia a las realizaciones, a fin de que se comprendan plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente divulgación. Obviamente, las realizaciones descritas son solo una parte de las realizaciones de la presente revelación, en lugar de todas las realizaciones. Basándose en las realizaciones de la presente divulgación, las demás realizaciones obtenidas por aquellos expertos en el arte sin esfuerzo creativo están todas dentro del alcance de la presente divulgación.

Ejemplo 1

Un método para la recuperación eficiente de electrolito de batería de iones de litio de desecho. Con referencia a la FIG. 1, el proceso específico es:

se tomaron 5 kg de batería de litio ternaria de desecho y se pulverizaron con un pulverizador después de descargarlo para liberar el electrolito en la batería de iones de litio. Luego los fragmentos de la batería con electrolito después de la pulverización se agregaron en 20L de

salmuera de sulfato de sodio con una concentración del 10%, se revolvieron y se lavaron a temperatura ambiente durante 10 minutos. Después de que se completó el lavado, los fragmentos gruesos de la batería se retiraron y drenaron usando una malla gruesa, y luego se filtró la succión para eliminar la escoria delgada. La solución filtrada se dejó reposar por 0,5 h en un cubo separador para separar la fase de agua y el electrolito. La fase de agua se devolvió al paso anterior para lavar los fragmentos de la batería, y se recogieron 600 mL de electrolito por separación líquida. El electrolito recolectado fue agregado con 200 mL de metanol, calentado hasta 60 °C en un evaporador rotatorio para reaccionar durante 2 horas, y destilado durante 1 h a un grado de vacío de 30 kPa y una temperatura de destilación de 80 °C para obtener 500 mL de destilado. La solución residual destilada entró en el siguiente proceso de extracción de litio. El destilado se colocó en un refrigerador y se congeló a 0 °C durante 1 h, y luego se centrifugó y filtró bajo condición congelada a 0 °C para obtener cristales de carbonato de dimetilo. Los cristales de carbonato de dimetilo se fundieron a temperatura ambiente para obtener 400 mL de producto de carbonato de dimetilo. La pureza del carbonato de dimetilo detectado por GC-MS fue del 99 %.

Ejemplo 2

Un método para la recuperación eficiente de electrolito de batería de iones de litio de desecho. El proceso específico es:

se tomaron 5 kg de batería de litio ternaria de desecho y se pulverizaron con un pulverizador después de descargarlo para liberar el electrolito en la batería de iones de litio. Luego los fragmentos de la batería con electrolito después de la pulverización se agregaron en 15L de salmuera de cloruro de sodio con una concentración del 15 %, se revolvieron y se lavaron a temperatura ambiente durante 20 minutos. Después de que se completó el lavado, los fragmentos gruesos de la batería se retiraron y drenaron usando una malla gruesa, y luego se filtró la succión para eliminar la escoria delgada. La solución filtrada se dejó reposar durante 1 h en un cubo separador para separar la fase de agua y el electrolito. La fase de agua se devolvió al paso anterior para lavar los fragmentos de la batería, y se recogieron 540 mL de electrolito por separación líquida. El electrolito recolectado fue agregado con 150 mL de metanol, calentado hasta 60 °C en un evaporador rotatorio para reaccionar durante 2 horas, y destilado durante 1 h a un grado de vacío de 40 kPa y una temperatura de destilación de 80 °C para obtener 420 mL de destilado. La solución residual destilada entró en el siguiente proceso de extracción de litio. El destilado se colocó en un refrigerador y se congeló a 0 °C durante 1 h, y luego se centrifugó y filtró bajo condición congelada a 0 °C para obtener cristales

de carbonato de dimetilo. Los cristales de carbonato de dimetilo se fundieron a temperatura ambiente para obtener 340 mL de producto de carbonato de dimetilo. La pureza del carbonato de dimetilo detectado por GC-MS fue del 99 %.

5 Ejemplo 3

Un método para la recuperación eficiente de electrolito de batería de iones de litio de desecho. El proceso específico es:

- 10 se tomaron 5 kg de batería de litio ternaria de desecho y se pulverizaron con un pulverizador después de descargarlo para liberar el electrolito en la batería de iones de litio. Luego los fragmentos de la batería con electrolito después de la pulverización se agregaron en 25 L de salmuera de sulfato de potasio con una concentración del 20 %, se revolvieron y se lavaron a temperatura ambiente durante 20 minutos. Después de que se completó el lavado, los
- 15 fragmentos gruesos de la batería se retiraron y drenaron usando una malla gruesa, y luego se filtró la succión para eliminar la escoria delgada. La solución filtrada se dejó reposar por 0,5 h en un cubo separador para separar la fase de agua y el electrolito. La fase de agua se devolvió al paso anterior para lavar los fragmentos de la batería, y se recogieron 620 mL de electrolito por separación líquida. El electrolito recolectado fue agregado con 200 mL de
- 20 metanol, y calentado hasta 60 °C en un evaporador rotatorio para reaccionar durante 2 horas, y destilado durante 1 h a un grado de vacío de 20 kPa y una temperatura de destilación de 80 °C para obtener 540 mL de destilado. La solución residual destilada entró en el siguiente proceso de extracción de litio. El destilado se colocó en un refrigerador y se congeló a 0 °C durante 1 h, y luego se centrifugó y filtró bajo condición congelada a 0 °C para obtener cristales
- 25 de carbonato de dimetilo. Los cristales de carbonato de dimetilo se fundieron a temperatura ambiente para obtener 420 mL de producto de carbonato de dimetilo. La pureza del carbonato de dimetilo detectado por GC-MS fue del 99 %.

- 30 Las realizaciones de la presente divulgación se han descrito en detalle anteriormente junto con los dibujos, pero la presente divulgación no se limita a las realizaciones antes mencionadas. Dentro del ámbito del conocimiento que poseen aquellos expertos en la técnica, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente divulgación. Además, las realizaciones y las características en las realizaciones de la presente divulgación pueden combinarse entre sí sin conflicto.

35

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la

de carbonato de dimetilo. Los cristales de carbonato de dimetilo se fundieron a temperatura ambiente para obtener 340 mL de producto de carbonato de dimetilo. La pureza del carbonato de dimetilo detectado por GC-MS fue del 99 %.

5 Ejemplo 3

Un método para la recuperación eficiente de electrolito de batería de iones de litio de desecho. El proceso específico es:

- 10 se tomaron 5 kg de batería de litio ternaria de desecho y se pulverizaron con un pulverizador después de descargarlo para liberar el electrolito en la batería de iones de litio. Luego los fragmentos de la batería con electrolito después de la pulverización se agregaron en 25 L de salmuera de sulfato de potasio con una concentración del 20 %, se revolvieron y se lavaron a temperatura ambiente durante 20 minutos. Después de que se completó el lavado, los
- 15 fragmentos gruesos de la batería se retiraron y drenaron usando una malla gruesa, y luego se filtró la succión para eliminar la escoria delgada. La solución filtrada se dejó reposar por 0,5 h en un cubo separador para separar la fase de agua y el electrolito. La fase de agua se devolvió al paso anterior para lavar los fragmentos de la batería, y se recogieron 620 mL de electrolito por separación líquida. El electrolito recolectado fue agregado con 200 mL de
- 20 metanol, y calentado hasta 60 °C en un evaporador rotatorio para reaccionar durante 2 horas, y destilado durante 1 h a un grado de vacío de 20 kPa y una temperatura de destilación de 80 °C para obtener 540 mL de destilado. La solución residual destilada entró en el siguiente proceso de extracción de litio. El destilado se colocó en un refrigerador y se congeló a 0 °C durante 1 h, y luego se centrifugó y filtró bajo condición congelada a 0 °C para obtener cristales
- 25 de carbonato de dimetilo. Los cristales de carbonato de dimetilo se fundieron a temperatura ambiente para obtener 420 mL de producto de carbonato de dimetilo. La pureza del carbonato de dimetilo detectado por GC-MS fue del 99 %.

- A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la
- 30 presente tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por aquellos expertos en la técnica a la que pertenece la presente divulgación. En caso de conflicto, prevalecerán las definiciones de esta especificación. Cuando la masa, la concentración, la temperatura, el tiempo u otro valor o parámetro se expresa como un rango, un rango preferido o un rango limitado por una serie de valores preferidos superiores y valores preferidos inferiores, esto
- 35 debe entenderse como una divulgación específica de todos los rangos formados por cualquier emparejamiento de cualquier límite superior o valor preferido de cualquier rango con cualquier

límite inferior o valor preferido de cualquier rango, independientemente de que el rango se divulgue de manera individual o no. Por ejemplo, se debe entender que un margen de 1-50 incluye cualquier número, combinación de números o sub-margen seleccionado de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, o 50, así como todos los valores decimales entre los enteros anteriores, por ejemplo, 1,1, 1,2 , 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8 y 1,9. Con respecto a los subrangos, se da una consideración específica a “subrangos anidados” que se extienden desde cualquier punto final dentro del rango. Por ejemplo, los sub-márgenes anidados del margen ejemplar de 1-50 pueden incluir 1-10, 1-20, 1-30 y 1-40 en una dirección, o 50-40, 50-30, 50-20 y 50-10 en la otra dirección.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la recuperación eficiente de electrolitos de baterías de iones de litio de desecho, que comprende los siguientes pasos:

5

S1: pulverizar la batería de iones de litio de desecho para obtener un material pulverizado con electrolito, lavar el material pulverizado en una solución de sal, y realizar la separación sólido-líquido después del lavado para obtener un filtrado;

10 S2: dejar el filtrado para la estratificación para obtener una fase acuosa y una fase orgánica;

S3: mezclar la fase orgánica con metanol, y realizar la destilación en condiciones de temperatura de 60-100 °C y un grado de vacío de 10-80 kPa para obtener un producto de carbonato de dimetilo crudo.

15

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la solución de sal es una solución de sal neutra; la sal en la solución de sal se selecciona de uno o más de cloruro de sodio, sulfato de sodio, cloruro de potasio o sulfato de potasio.

20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la concentración de masa de la solución de sal es de 5-25 %, y la relación líquido-sólido de la solución de sal al material pulverizado es (2-8): 1 L/kg.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, el lavado se lleva a
25 cabo a una velocidad de agitación de 60-400 r/min.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la duración del lavado es de 5-30 min.

30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la fase acuosa se devuelve al paso S1 para el lavado.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la duración de la permanencia para la estratificación es de 0,5-3 h.

35

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, la relación de volumen de la fase orgánica al metanol es 1:(0.2-1).

5 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, el producto de carbonato de dimetilo crudo se cristaliza por congelamiento, luego el cristal de carbonato de dimetilo obtenido se calienta y se funde para obtener carbonato de dimetilo puro.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, la solución residual destilada entra en el siguiente proceso de extracción de litio.

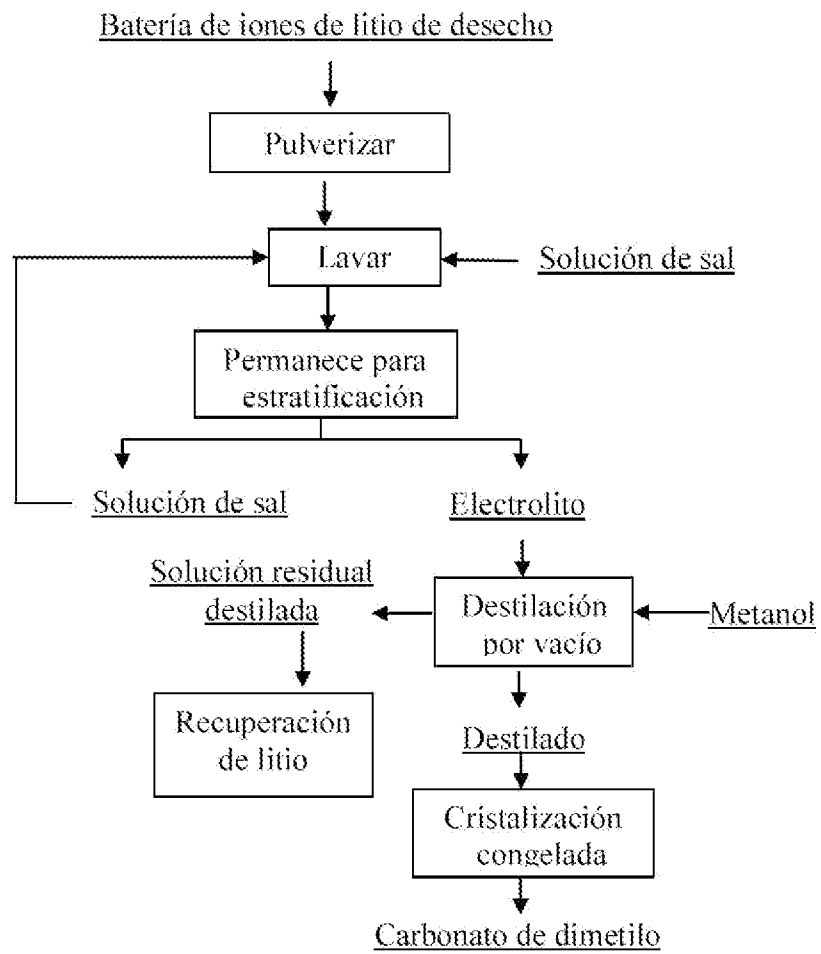


FIG. 1