

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 109**

51 Int. Cl.:

H01G 11/24 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

C09C 1/50 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C09C 1/48 (2006.01)

H01M 4/20 (2006.01)

H01M 4/56 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

C01G 21/02 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/US2010/054393**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11053670**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10827451 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2497137**

54 Título: **Baterías de plomo-ácido y pastas para las mismas**

30 Prioridad:

28.08.2010 US 377925 P

02.11.2009 US 257226 P

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

30.03.2020

73 Titular/es:

**CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, MA 02210, US**

72 Inventor/es:

**ATANASSOVA, PAOLINA;
BLIZANAC, BERISLAV;
OLJACA, MIODRAG;
KODAS, TOIVO;
MOESER, GEOFFREY, D.;
KOSSYREV, PAVEL, A. y
HARDMAN, NED, J.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 751 109 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

Baterías de plomo-ácido y pastas para las mismas

Campo

5 La presente invención se refiere a las baterías de plomo-ácido y pastas para su uso en la formación de placas de baterías de plomo-ácido, particularmente placas negativas de baterías de plomo-ácido.

Antecedentes

10 La batería de plomo-ácido es una batería de almacenamiento electroquímico que comprende generalmente una placa positiva, una placa negativa y un electrolito que comprende ácido sulfúrico acuoso. Las placas se mantienen en una orientación paralela y se aíslan eléctricamente mediante separadores porosos para permitir el libre movimiento de iones cargados. Las placas positivas de baterías contienen un colector de corriente (es decir, una rejilla o placa de metal) cubierto con una capa de dióxido de plomo (PbO_2) eléctricamente conductor, positivo, sobre la superficie. Las placas negativas de baterías contienen un colector de corriente cubierto con un material activo, negativo, que normalmente es metal de plomo (Pb).

15 Durante los ciclos de descarga, el metal de plomo (Pb) suministrado por la placa negativa reacciona con el electrolito de ácido sulfúrico ionizado para formar sulfato de plomo (PbSO_4) sobre la superficie de la placa negativa, mientras que el PbO_2 ubicado sobre la placa positiva se convierte en PbSO_4 sobre o cerca de la placa positiva. Durante los ciclos de carga (a través de un suministro de electrones a partir de una corriente eléctrica externa), el PbSO_4 sobre la superficie de la placa negativa se convierte de nuevo en metal de Pb y el PbSO_4 sobre la superficie de la placa positiva se convierte de nuevo en PbO_2 . En efecto, un ciclo de carga convierte PbSO_4 en metal de Pb y PbO_2 ; un ciclo de descarga libera el potencial eléctrico almacenado al convertir PbO_2 y metal de Pb de nuevo en PbSO_4 .

20 Las baterías de plomo-ácido se producen actualmente en células húmedas y configuraciones reguladas por válvula. En las baterías de células húmedas, los electrodos/placas se sumergen en electrolito y los gases creados durante la carga se purgan a la atmósfera. Las baterías de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA) incluyen una válvula unidireccional que impide la entrada de gases externos en la batería pero permite que los gases internos, tales como el oxígeno generado durante la carga, escapen si la presión interna supera un umbral determinado. En baterías VRLA, el electrolito se inmoviliza normalmente o bien mediante absorción del electrolito en un separador de malla de fibra de vidrio o bien gelificando el ácido sulfúrico con partículas de sílice.

30 Un problema importante con las baterías de plomo-ácido existentes es su baja capacidad de ciclo en condiciones de carga/descarga a alta velocidad requeridas para aplicaciones avanzadas tales como vehículos eléctricos híbridos y almacenamiento distribuido. El modo de fallo principal en estas condiciones de funcionamiento se denomina "sulfatación de la placa negativa", que es un término usado para describir el fenómeno de la formación cinéticamente irreversible de unidades cristalinas de sulfato de plomo (PbSO_4). De manera ideal, durante cada ciclo de carga/descarga, todo el sulfato de plomo en la placa negativa se convierte de manera reversible en plomo y luego de nuevo en sulfato de plomo. Sin embargo, en realidad este no es el caso y durante cada ciclo se forma irreversiblemente cada vez más sulfato de plomo en la placa negativa. La formación de cantidades aumentadas de sulfato de plomo conduce a varios efectos indeseables: la conductividad y la porosidad de la placa disminuyen, la accesibilidad del ácido sulfúrico a la fase activa se ve obstaculizada y hay menos Pb disponible para participar en el proceso de descarga, conduciendo todo esto en combinación a que la batería no suministre la tensión y potencia requeridas. Este fenómeno es especialmente acusado cuando se usan ciclos rápidos de carga/descarga.

40 Un método conocido para reducir el problema de la "sulfatación de la placa negativa" es añadir carbono, generalmente en forma de grafito, negro de carbono y/o carbón activado, a la pasta usada para producir la placa negativa. El carbono aumenta la conductividad eléctrica del material activo en el estado descargado, mejorando así su aceptación de carga. Un ejemplo de un enfoque de este tipo se comenta en "Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries", Pavlov *et al*, Journal of Power Sources, 191, 2009, 58-75, en el que se estudia el efecto de añadir diferentes formas de carbono a niveles variables de entre el 0,2 y el 2% en peso de la pasta de placa negativa. Los materiales de carbono investigados son el carbón activado NORIT AZO y los negros de carbono VULCAN XC72R, Black Pearls 2000 y PRINTEX® XE2.

50 Además, la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2009/0325068 da a conocer un expansor para una pasta de batería para una placa de batería para una batería de plomo-ácido, que comprende sulfato de bario; aproximadamente del 0,2% al 6% de carbono y/o grafito; y un material orgánico, tal como un lignosulfonato.

55 Además, la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2010/0015531 da a conocer una pasta adecuada para una placa negativa de batería, que incluye un carbón activado que tiene un volumen de mesoporo mayor de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un intervalo de tamaño de mesoporo, tal como se determina mediante isoterma de adsorción de nitrógeno DFT, de aproximadamente 20 ángstroms a aproximadamente 320 ángstroms. Una técnica anterior relevante adicional es el documento JP H05 174825 A, que da a conocer una pasta adecuada para una placa negativa de una batería de plomo-ácido, comprendiendo dicha pasta óxido de plomo y el 0,2% en peso de negro de carbono, en la que el negro de carbono tiene un área superficial BET de, por ejemplo $800 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, y un índice de

adsorción de aceite de por ejemplo 300 ml/100 g. El documento EP 1 318 556 A2 se refiere a composiciones de pasta para baterías de plomo-ácido en las que se añade negro de carbono para aumentar la conductividad de la masa activa negativa. El documento US 3 959 008 A representa un método de producción de negros de carbono conductores con un bajo contenido en oxígeno, de baja estructura y con altas áreas superficiales para su uso en tóneres. El documento US 2008/269379 A1 se refiere a negros de carbono para recubrir composiciones de TFT o LCD y para su uso en matrices de masa negra.

Aunque la adición de carbono es un enfoque eficaz para la reducción de la "sulfatación de la placa negativa", las preocupaciones mecánicas actualmente limitan la cantidad de carbono añadido a la pasta de placa negativa. Por tanto, añadir carbono requiere aumentar la cantidad de agua y/o ácido sulfúrico en la mezcla de pasta negativa para disminuir la viscosidad de la pasta. Sin embargo, esto a menudo da como resultado una reducción en la adhesión de la pasta a la rejilla de soporte subyacente y, en consecuencia, una reducción en la integridad de la placa durante el procesamiento de la pasta y/o el curado de la placa. Por ejemplo, la pasta puede desplazarse de la rejilla de soporte debido a la adhesión al equipo usado para el procesamiento de la pasta. Además, durante el curado de la placa, la pasta puede desprenderse de la rejilla debido al contacto deficiente de la rejilla. Además, durante el curado y/o la formación de la placa, pueden formarse grietas en los electrodos que posteriormente conducen a un rendimiento deficiente del electrodo y a una capacidad de ciclo deficiente de las baterías que incorporan los electrodos.

Según la presente invención, ahora se ha encontrado que, mediante el uso de determinados negros de carbono de baja estructura, la cantidad de agua y/o ácido sulfúrico adicionales requerida en la pasta para la adición de carbono puede reducirse sustancialmente. De este modo, puede aumentarse significativamente la cantidad de carbono que puede añadirse a la pasta, sin la reducción auxiliar en las propiedades mecánicas de la pasta y el electrodo final.

Sumario

En un aspecto, la invención se refiere a una pasta adecuada para una placa negativa de una batería de plomo-ácido, comprendiendo la pasta óxido de plomo y negro de carbono, en la que el negro de carbono tiene las propiedades siguientes:

(a) un área superficial BET de entre 600 y 2100 m²/g; y

(b) un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de 35 a 360 cm³/100, siempre que el índice de adsorción de aceite sea menor de 0,14 x el área superficial BET + 65, según la reivindicación 1. Opcional características de la invención se encuentra en las reivindicaciones 2-11.

De manera conveniente, la carga de negro de carbono es desde aproximadamente el 3 hasta aproximadamente el 10% en peso en relación con el óxido de plomo.

En una realización, el negro de carbono tiene un área superficial BET de entre 600 y aproximadamente 1500 m²/g.

En otra realización, el negro de carbono tiene un área superficial BET de entre aproximadamente 80 y 600 m²/g, tal como entre 250 y 600 m²/g.

En una realización, el negro de carbono tiene un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 200 cc/100 g, tal como en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 cc/100 g.

En otra realización, el negro de carbono has un índice de absorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 150 cc/100 g, tal como en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 120 cc/100 g, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 100 cc/100 g.

De manera conveniente, el negro de carbono está en forma de aglomerados de partículas primarias agregadas, en el que las partículas primarias tienen un tamaño medio de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 nm, los agregados de partículas primarias tienen un tamaño medio de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 nm y los aglomerados tienen un tamaño medio de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 µm (micrómetros).

En un aspecto adicional, la invención se refiere a una pasta adecuada para una placa negativa de una batería de plomo-ácido, comprendiendo la pasta óxido de plomo y negro de carbono, en la que el negro de carbono tiene las propiedades siguientes:

(a) un área superficial BET de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2100 m²/g; y

(b) un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 250 cc/100 g.

De manera conveniente, la carga de negro de carbono es de desde aproximadamente el 0,2 hasta aproximadamente el 10% en peso en relación con el óxido de plomo.

De manera conveniente, el negro de carbono tiene una adsorción de agua en el intervalo de aproximadamente 1 x OAN a aproximadamente 1,5 x OAN cc/100 g.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de parte del reactor de negro de carbono adecuado para producir determinados negros de carbono descritos en el presente documento.

Descripción detallada de las realizaciones

5 En el presente documento se describe una pasta de placa negativa para una batería de plomo-ácido, en la que la pasta comprende óxido de plomo y partículas de negro de carbono de baja estructura que tienen un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 250 cc/100 g y/o un área superficial BET en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 2100 m²/g (por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 1800 m²/g; de aproximadamente 150 a aproximadamente 1600 m²/g; de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500 m²/g; de aproximadamente 300 a aproximadamente 1250 m²/g; de aproximadamente 350 a aproximadamente 1100 m²/g; de aproximadamente 400 a aproximadamente 1000 m²/g; de aproximadamente 500 a aproximadamente 800 m²/g). Normalmente, el índice de absorción de aceite de las partículas de negro de carbono es menor de 0,14 x el área superficial BET + 65.

15 Generalmente, las partículas de negro de carbono usadas en el presente documento tienen un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 250 cc/100 g (por ejemplo, de aproximadamente 80 a aproximadamente 200 cc/100 g, de aproximadamente 80 a aproximadamente 250 cc/100 g, de aproximadamente 40 a 225 cc/100 g, de aproximadamente 45 a 180 cc/100 g, de aproximadamente 50 a 170 cc/100 g, de aproximadamente 60 a 160 cc/100 g, de aproximadamente 70 a 150 cc/100 g, de aproximadamente 80 a 125 cc/100 g). Las partículas de negro de carbono usadas en el presente documento pueden tener un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 200 cc/100 g, tal como en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 cc/100 g.

20 Todos los valores de OAN citados en el presente documento se determinan midiendo la absorción de las partículas de negro de carbono para ftalato de dibutilo (DBP) mediante el método descrito en la norma ASTM D2414-06a pero usando un método de mezclado manual (es decir, a mano) en lugar de un método de mezclado con máquina. El método de la norma ASTM D2414-06a se incorpora en el presente documento como referencia.

25 Todos los valores de BET citados en el presente documento se refieren al "área superficial de nitrógeno BET" y se determinan mediante la norma ASTM D6556-04, que se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia.

30 Generalmente, las partículas de negro de carbono tienen una adsorción de agua en el intervalo de aproximadamente 1 x OAN a aproximadamente 1,5 x OAN cc/100 g, en las que la adsorción de agua se determina mediante el método siguiente. Se colocaron entre 2 y 5 g de carbono en una serie de botellas de plástico con tapones a presión de 30 ml para llenar aproximadamente la mitad del volumen de las botellas y se registró el peso exacto de polvo de carbono para cada botella. Se añadió una cantidad creciente de agua a cada botella y se registró el peso usando una balanza analítica con una resolución de 0,0001 g. Cada botella se tapó y se agitó vigorosamente hasta que la muestra se mezcló de manera homogénea. Se midió la viscosidad de cada muestra usando un dispositivo Brookfield DV-II + Pro con kit de husillo 15 a 0,1 rotaciones por minuto (rpm). Cuando el carbono absorbió el agua, la viscosidad aumentó hasta el punto de saturación, donde la viscosidad disminuiría de nuevo. Se representó gráficamente la razón del peso de polvo/peso de agua frente a la viscosidad y se realizó un análisis de ajuste gaussiano usando el programa Origin Pro 8. El punto en el ajuste gaussiano correspondiente a la viscosidad máxima se usó como medida de absorción de agua en cc/100 g de carbono.

45 En una primera realización, las partículas de negro de carbono pueden tener un amplio intervalo de área superficial BET de entre aproximadamente 80 y aproximadamente 2100 m²/g, tal como entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2100 m²/g, por ejemplo entre aproximadamente 600 y aproximadamente 1500 m²/g. En esta primera realización, las partículas de negro de carbono normalmente están presentes en la pasta de batería a una carga de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 25% en peso, tal como de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 10% en peso, por ejemplo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 10% en peso, tal como de aproximadamente el 6 a aproximadamente el 10% en peso, por ejemplo de aproximadamente el 7 a aproximadamente el 10% en peso, en relación con el óxido de plomo.

50 En una segunda realización, las partículas de negro de carbono tienen una alta área superficial BET en el intervalo de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2100 m²/g, por ejemplo entre aproximadamente 600 y aproximadamente 1500 m²/g. En esta segunda realización, las partículas de negro de carbono normalmente están presentes en la pasta de batería a una carga de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25% en peso, por ejemplo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 10% en peso, tal como de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 7% en peso, en relación con el óxido de plomo.

55 En una tercera realización, las partículas de negro de carbono tienen un área superficial BET en el intervalo de entre aproximadamente 80 y aproximadamente 600 m²/g, por ejemplo entre aproximadamente 250 y aproximadamente 600 m²/g. En esta tercera realización, las partículas de negro de carbono normalmente están presentes en la pasta de batería a una carga de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25% en peso, por ejemplo de aproximadamente

el 3 a aproximadamente el 10% en peso, tal como de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 7% en peso, en relación con el óxido de plomo.

El tamaño medio de partícula primaria (D_p) se determina por la norma ASTM D3849-04 (también denominado tamaño de partícula según ASTM). El tamaño medio de agregado (D_{ag}) del material de partida de negro de carbono puede extraerse del análisis de imagen mediante TEM usando la técnica de obtención de imágenes descrita en la norma ASTM D3849-04, que se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia, y luego se basa específicamente en la siguiente ecuación:

$$D_{ag} = (D_{m\acute{a}x}D_{m\acute{i}n})^{0,5}$$

donde $D_{m\acute{a}x}$ es el diámetro máximo promedio en número aritmético de las partículas a partir del análisis mediante TEM, y $D_{m\acute{i}n}$ es el diámetro mínimo promedio en número aritmético de las partículas a partir del análisis mediante TEM.

Partículas de negro de carbono que tienen un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 130 cc/100 g y un área superficial BET en el intervalo de entre aproximadamente 80 y aproximadamente 600 m²/g son materiales disponibles comercialmente suministrados, por ejemplo, con los nombres comerciales BP 700 (Cabot Corporation), BP 800 (Cabot Corporation), Printex L6 (Degussa) y Printex F85 (Degussa).

Pueden producirse partículas de negro de carbono que tienen un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 250 cc/100 g y un área superficial BET en el intervalo de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2100 m²/g usando el reactor mostrado en la figura 1 y siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 61/257.226. En particular, las condiciones de procedimiento que favorecen la producción de tales partículas de negro de carbono de alta área superficial, baja estructura incluyen una o más de las siguientes:

1) introducción (por ejemplo, inyección) de grandes cantidades de potasio u otros elementos del Grupo IA o iones de los mismos de la Tabla Periódica (por ejemplo, Na/Na⁺, K/K⁺, Cs/Cs⁺);

2) ajuste de la geometría del reactor en una ubicación a lo largo de la longitud del reactor en el sentido del flujo de la corriente de reacción, tal como estrechando el diámetro del reactor para reducir la recirculación;

3) uso de materias primas con baja cantidad de azufre o sin azufre;

4) adición de calcio en el reactor para el ataque químico del negro de carbono en el mismo; e

5) inyección de agua y oxígeno aguas abajo del/de los punto(s) de introducción de la materia prima que produce negro de carbono pero aguas arriba del enfriamiento brusco para aumentar la temperatura y proporcionar un entorno húmedo.

Las partículas de negro de carbono usadas en el presente documento están normalmente en forma de aglomerados de partículas primarias agregadas, en los que las partículas primarias tienen un tamaño medio de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 nm (por ejemplo, aproximadamente de 10 a 15 nm), y/o los agregados de partículas primarias tienen un tamaño medio de aproximadamente 35 a aproximadamente 150 nm (por ejemplo, de aproximadamente 45 a aproximadamente 125 nm; de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 nm, de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 nm) y/o los aglomerados tienen un tamaño medio de desde aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 micrómetros (por ejemplo, de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 8 micrómetros; de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 6 micrómetros). Todos los valores de tamaño de partícula citados en el presente documento se determinan según la norma ASTM D3849-04.

Por ejemplo, los presentes negros de carbono pueden producirse en un reactor de negro de carbono de horno, como el representado en la figura 1, que tiene una zona de combustión 1, que tiene una zona de diámetro convergente 2, una zona de transición 3, una sección de entrada cónica 4, una sección de entrada escalonada 5 y una zona de reacción 6. El diámetro de la zona de combustión 1, hasta el punto donde comienza la zona de diámetro convergente 2, se muestra como D-1; el diámetro de la zona 3, como D-2; los diámetros de entrada y salida de la zona cónica 4 como D-3 y D-4, respectivamente; los diámetros de la zona de entrada escalonada 5 como D-5, D-6, D-7; y los diámetros de la zona de reacción 6 como D-8 y D-9. La longitud de la zona de combustión 1, hasta el punto donde comienza la zona de diámetro convergente 2, se muestra como L-1; la longitud de la zona de diámetro convergente se muestra como L-2; la longitud de la zona de transición se muestra como L-3; la longitud de la sección cónica, zona 4, como L-4; y las longitudes de los escalones en la sección de entrada del reactor, zona 5, como L-5, L-6 y L-7. Las longitudes de la zona de reacción 6 son L-8 y L-9.

Para producir negros de carbono, se generan gases de combustión calientes en la zona de combustión 1, poniendo en contacto un combustible líquido o gaseoso 13 con una corriente de oxidante adecuada 14 tal como aire, oxígeno, mezclas de aire y oxígeno o similares. Cuando se añade oxígeno a la corriente de oxidante, se añade para enriquecer el contenido de oxígeno del aire hasta niveles de aproximadamente el 21 a aproximadamente el 35%. Entre los

combustibles adecuados para usarse para ponerse en contacto con la corriente de oxidante en la zona de combustión 1 para generar los gases de combustión calientes se encuentran cualquiera de las corrientes de gas, vapor o líquido fácilmente combustibles tales como gas natural, hidrógeno, monóxido de carbono, metano, acetileno, alcohol o queroseno. En general, los combustibles tienen un alto contenido de componentes que contienen carbono, en particular, hidrocarburos. Como ejemplo, la razón volumétrica de aire con respecto a gas natural utilizada para producir los negros de carbono puede ser de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1. Para facilitar la generación de gases de combustión calientes, la corriente de oxidante puede calentarse previamente.

La corriente de gas de combustión caliente fluye aguas abajo desde las zonas 1 y 2 a las zonas 3, 4, 5 y 6. La flecha "F" muestra el sentido del flujo de los gases de combustión calientes. La materia prima que produce negro de carbono puede introducirse en el punto 7 (ubicado en la zona 3). Adecuados para su uso en el presente documento como materias primas de hidrocarburos que producen negro de carbono, que pueden volatilizarse fácilmente en las condiciones de la reacción, son hidrocarburos insaturados tales como acetileno; olefinas tales como etileno, propileno, butileno; compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; determinados hidrocarburos saturados; y otros hidrocarburos tales como querosenos, naftalenos, terpenos, alquitranes de etileno, materiales de reserva de ciclo aromático y similares.

Sin querer restringirse a ninguna teoría particular, se cree que las reducciones en las cantidades de azufre rebajan la estructura del producto de negro de carbono, tal como se observa en los valores de OAN reducidos en comparación con un negro de carbono obtenido de manera similar con mayores cantidades de azufre. Pueden usarse materias primas con menor contenido de azufre. Los niveles de azufre pueden ser, por ejemplo, de desde el 0 hasta aproximadamente el 5% en peso, o desde el 0 hasta aproximadamente el 1% en peso, o del 0 a aproximadamente el 0,5% en peso, o desde el 0 hasta aproximadamente el 0,1% en peso, basado en la materia prima que produce negro de carbono total usada en todo el procedimiento. Estos intervalos y cantidades de nivel de azufre también pueden aplicarse a cualquier corriente de material prima que produce negro de carbono individual.

En general, la materia prima que produce negro de carbono se inyecta en el punto 7 en forma de una pluralidad de corrientes (no mostradas) que penetran en las regiones interiores de la corriente de gas de combustión caliente para garantizar una alta tasa de mezclado y cizallamiento de la materia prima que produce negro de carbono por los gases de combustión calientes para descomponer y convertir de manera rápida y completa la materia prima en negro de carbono.

La mezcla de materia prima que produce negro de carbono y gases de combustión calientes fluye aguas abajo a través de la zona 3 hacia las zonas 4, 5, y 6. Puede inyectarse agua en la zona 6 en el punto 8 en el reactor. Sin restringirse a ninguna teoría particular, este agua puede evaporarse para dar lugar a vapor, lo que aumenta la concentración de especies gaseosas que pueden oxidar el carbono, dando como resultado una tasa aumentada de ataque oxidativo de la superficie del negro de carbono. Esto puede dar como resultado un negro de carbono sometido a ataque químico o poroso con mayor área superficial. La razón en peso de la cantidad de agua inyectada con respecto a la materia prima que produce negro de carbono normalmente es de desde 0 hasta aproximadamente 1:1, o desde aproximadamente 0,1:1 hasta aproximadamente 1:1, o desde aproximadamente 0,2:1 hasta aproximadamente 0,5:1, o desde aproximadamente 0,3:1 hasta aproximadamente 0,7:1, o desde aproximadamente 0,4:1 hasta aproximadamente 0,8:1 y similares. Esta agua (denominada en el presente documento "agua intermedia") se diferencia del agua de enfriamiento brusco, ubicada en el punto 10, cuyo fin es detener la reacción. En la figura 1, "A" es la distancia desde el comienzo de la zona 4 hasta el punto de agua intermedia 8, y variará según la posición de la inyección de agua intermedia.

Puede añadirse gas oxígeno (en el presente documento denominado "oxígeno intermedio") a la zona 6 en el punto 9. Sin restringirse a ninguna teoría particular, el oxígeno puede reaccionar con especies combustibles como monóxido de carbono e hidrógeno en el gas para aumentar la temperatura del sistema, aumentando de ese modo la tasa del ataque oxidativo de la superficie del negro de carbono, dando como resultado negro de carbono sometido a ataque químico o poroso con mayor área superficial que el negro de carbono no tratado con gas oxígeno. La razón molar de oxígeno intermedio con respecto a la cantidad de aire que se añade a la zona 1 puede ser de desde 0 hasta aproximadamente 1:4, o desde aproximadamente 0,1:4 hasta aproximadamente 1:4, o desde aproximadamente 0,2:4 hasta 0,9:4, o desde aproximadamente 0,3:4 hasta aproximadamente 0,8:4 y similares. En la figura 1, "B" es la distancia desde el comienzo de la zona 4 hasta el punto de oxígeno intermedio 9, y puede variar según la posición de la inyección de oxígeno intermedio. Como ejemplo, pueden inyectarse agua y oxígeno aguas abajo del punto de introducción de materia prima que produce negro de carbono y aguas arriba del enfriamiento brusco, eficaz para aumentar la temperatura al menos aproximadamente un 5%, o al menos aproximadamente un 10%, o al menos aproximadamente un 15%, o al menos aproximadamente un 20%, y/o aumentar el contenido de humedad al menos aproximadamente un 5%, o al menos aproximadamente un 10%, o al menos aproximadamente un 15%, o al menos aproximadamente un 20%, en el reactor en relación con la temperatura y el contenido de humedad en el reactor sin inyectar el agua y el oxígeno y con el resto de condiciones igual.

Sin querer restringirse a ninguna teoría particular, se cree que el ajuste de la geometría del reactor (diámetro) en una ubicación entre la salida de la zona de transición 3 y la zona de reacción 6 mediante la expansión suave de la geometría del reactor para reducir la recirculación rebaja la estructura del producto de negro de carbono, tal como se observa en los valores de OAN reducidos en comparación con un negro de carbono obtenido de manera similar en diseños de reactor escalonados de manera más pronunciada. Un método de expansión de la zona de reacción de manera suave es

a través del uso de una zona cónica. Por ejemplo, en la figura 1, la zona de transición 3 va seguida por una zona cónica 4 que tiene un diámetro inicial D-3 y un diámetro final D-4. Como ejemplo, las dimensiones D-3, D-4 y L4 de la zona cónica 4, tal como se muestra en la figura 1, pueden estar relacionadas, por ejemplo, en las que $(D-3/L4)$ puede ser de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 0,8 $(D-4/L4)$, o desde aproximadamente 0,6 hasta aproximadamente 0,7 $(D-4/L4)$. Por ejemplo, como ilustración únicamente, cuando D-3 es 0,15 m, D-4 es 0,23 m y L4 es 0,46 m, entonces $(D-3/L4)$ es 0,66 $(D-4/L4)$.

El enfriamiento brusco 11 del reactor, ubicado en el punto 10, inyecta un fluido de enfriamiento brusco, que puede ser agua, y se utiliza para detener la formación adicional de negros de carbono. El punto 10 puede determinarse de cualquier manera conocida en la técnica para seleccionar la posición de un enfriamiento brusco para detener la pirólisis. En la figura 1, "Q" es la distancia desde el comienzo de la zona 4 hasta el punto de enfriamiento brusco 10, y variará según la posición del enfriamiento brusco. Para estos negros de carbono, como ejemplo, Q puede maximizarse para maximizar el tiempo disponible para el ataque químico para crear una alta área superficial.

Una vez que la mezcla de gases de combustión calientes y materia prima que produce negro de carbono se enfría bruscamente, los gases enfriados pasan aguas abajo hacia cualquier aparato de enfriamiento y separación convencional mediante lo cual los negros de carbono se recuperan. La separación del negro de carbono de la corriente de gas se lleva a cabo fácilmente mediante un aparato convencional tal como un precipitador, separador de ciclón o un filtro de bolsa. Esta separación puede ir seguida por granulación usando, por ejemplo, un granulador en húmedo.

Pueden introducirse en el reactor sustancias que contienen al menos un elemento del Grupo IA y al menos uno del Grupo IIA (o ion del mismo) de la Tabla Periódica. Preferiblemente, la sustancia contiene al menos un metal alcalino y al menos un metal alcalinotérreo. Los ejemplos de elementos del Grupo IA incluyen litio, sodio, potasio, rubidio, cesio o francio, o cualquier combinación de dos o más de estos. Los ejemplos de elementos del Grupo IIA incluyen calcio, bario, estroncio o radio, o cualquier combinación de dos o más de estos. Las sustancias pueden ser un sólido, una disolución, una dispersión, un gas, o cualquier combinación de los mismos. Puede usarse más de una sustancia que tenga el mismo elemento o ion del Grupo IA o Grupo IIA o diferentes. Las sustancias pueden ser el propio metal (o ion metálico), un compuesto que contiene uno o más de estos elementos, incluyendo una sal que contiene uno o más de estos elementos, y similares. Las sales metálicas del Grupo IA a modo de ejemplo incluyen sales tanto orgánicas como inorgánicas, por ejemplo, sales, por ejemplo, de sodio y/o potasio, con cualquiera de cloruro, acetato o formiato, o combinaciones de dos o más tales sales. Las sales metálicas del Grupo IIA a modo de ejemplo incluyen sales tanto orgánicas como inorgánicas, por ejemplo, sales, por ejemplo, de calcio, con cualquiera de cloruro, acetato o formiato, o combinaciones de dos o más de tales sales. Las sustancias pueden introducir, por ejemplo, un metal o ion metálico en la reacción que está en curso para formar el producto de negro de carbono. Las sustancias pueden añadirse juntas, por separado o secuencialmente, o en diferentes ubicaciones de reacción. Por ejemplo, las sustancias pueden añadirse en cualquier punto antes del enfriamiento brusco completo, incluyendo antes de la introducción de la materia prima que produce negro de carbono en la zona 1 o 2; durante la introducción de la materia prima que produce negro de carbono en la zona 3; tras la introducción de la materia prima que produce negro de carbono en la zonas 4-10; o en cualquier etapa antes de completar el enfriamiento brusco. Puede usarse más de un punto de introducción de la sustancia. La cantidad de la sustancia que contiene metal o ion metálico puede ser cualquier cantidad siempre que pueda formarse un producto de negro de carbono. En determinadas realizaciones preferidas, las sustancias pueden introducir potasio o ion potasio en combinación con calcio o ion calcio.

Por ejemplo, el elemento o ion del Grupo IA puede añadirse en una cantidad total de desde el 0 hasta aproximadamente el 1% en peso, basado en la materia prima que produce carbono total en una base en masa. Se cree que la introducción de cantidades relativamente grandes de potasio u otros elementos o iones del Grupo IA en la reacción rebaja la estructura del producto de negro de carbono, tal como se observa en valores de OAN reducidos en comparación con un negro de carbono obtenido de manera similar sin introducción de potasio. Sin restringirse a ninguna teoría particular, la carga de los iones metálicos del Grupo IA puede proporcionar una fuerza de repulsión entre partículas de negro de carbono individuales. Esta fuerza de repulsión puede evitar que las partículas se agreguen, disminuyendo así la estructura global del negro de carbono, tal como se refleja por el valor de OAN. Para efectuar una reducción en el valor de OAN, los elementos del Grupo IA (por ejemplo, potasio) y/o iones de los mismos pueden añadirse en una cantidad eficaz para ese resultado, por ejemplo, en cantidades de desde aproximadamente el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,5% en peso hasta aproximadamente en 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 0,5% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 0,15% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 0,25% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 0,5% en peso, basado en la materia prima que produce carbono total usada en todo el procedimiento.

De manera similar, el elemento o los iones del Grupo IIA puede añadirse en una cantidad total de desde el 0 hasta aproximadamente el 1% en peso de la materia prima que produce carbono total en una base en masa. Se cree que la introducción de cantidades relativamente grandes de calcio u otros elementos o iones del Grupo IIA efectúa el ataque químico del negro de carbono en el reactor, dando como resultado una mayor área superficial en comparación con un negro de carbono obtenido de manera similar sin introducción de calcio. Sin restringirse a ninguna teoría particular, los iones metálicos del Grupo IIA pueden actuar de manera catalítica para aumentar la tasa del ataque oxidativo de la

superficie del negro de carbono por las especies en fase gaseosa en el gas de cola. Estos efectos pueden dar como resultado un negro de carbono sometido a ataque químico o poroso con mayor área superficial. Para efectuar un aumento en el área superficial, los elementos del Grupo IIA (por ejemplo, calcio) y/o iones de los mismos pueden añadirse en una cantidad eficaz para ese resultado, por ejemplo, en cantidades de desde aproximadamente el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,5% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 0,15% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 0,25% en peso, o desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 0,5% en peso, de la materia prima que produce carbono total usada en todo el procedimiento.

Las sustancias que introducen el elemento o ion del Grupo IA con el elemento o ion del Grupo IIA pueden añadirse de cualquier modo incluyendo cualquier medio convencional. Dicho de otro modo, las sustancias pueden añadirse de la misma manera en que se introduce una materia prima que produce negro de carbono. La sustancia puede añadirse como un gas, líquido o sólido, o cualquier combinación de los mismos. Las sustancias que contienen potasio/iones potasio y calcio/iones calcio pueden añadirse en un punto o en varios puntos, tal como se ilustra como punto 12 en la figura 1, y pueden añadirse como una sola corriente o como una pluralidad de corrientes. La sustancia también o alternativamente puede mezclarse con la materia prima, el combustible y/o el oxidante antes de y/o durante su introducción, tal como, por ejemplo, una o más de corrientes de alimentación 7, 13 y 14 mostradas en la figura 1, o en otras ubicaciones del reactor. El potasio/iones potasio y el calcio/iones calcio pueden introducirse en diferentes puntos y/o a través de inyectores independientes en el reactor (no mostrados).

Las sustancias pueden añadirse en una cantidad de manera que aproximadamente 200 ppm o más del elemento o ion del Grupo IA y/o el elemento o ion del Grupo IIA esté presente en el producto de negro de carbono formado en última instancia. Otras cantidades incluyen desde aproximadamente 200 ppm hasta aproximadamente 20000 ppm o más y otros intervalos pueden ser de desde aproximadamente 500 ppm hasta aproximadamente 20000 ppm, o desde aproximadamente 1000 ppm hasta aproximadamente 20000 ppm, o desde aproximadamente 5000 ppm hasta aproximadamente 20000 ppm, o desde aproximadamente 10000 ppm hasta aproximadamente 20000 ppm, o desde aproximadamente 300 ppm hasta aproximadamente 5000 ppm, o desde aproximadamente 500 ppm hasta aproximadamente 3000 ppm, o desde aproximadamente 750 ppm hasta aproximadamente 1500 ppm, del elemento o ion del Grupo IA y/o Grupo IIA presente en el producto de negro de carbono que se forma.

El presente negro de carbono de alta área superficial y baja estructura puede prepararse, por ejemplo, ajustando simultáneamente la tasa del gas natural del quemador, la tasa del oxígeno de enriquecimiento, la tasa de la materia prima, el tipo de materia prima, la concentración del elemento del Grupo IA en la materia prima, la concentración del elemento del Grupo IIA en la materia prima, la tasa y la ubicación del agua intermedia, y la tasa y la ubicación del oxígeno intermedio para lograr las propiedades deseadas. La selección de la geometría particular del reactor descrita en el presente documento también puede ser significativa para lograr las propiedades deseadas. El área superficial del negro de carbono puede aumentarse, por ejemplo, aumentando la tasa del gas natural en el reactor, aumentando la tasa del oxígeno de enriquecimiento, disminuyendo la tasa de la materia prima, aumentando la concentración del elemento del Grupo IIA y/o aumentando la tasa del agua intermedia a la vez que se aumenta simultáneamente la tasa del oxígeno intermedio. El valor de OAN puede disminuirse, por ejemplo, disminuyendo la tasa del gas natural en el quemador, disminuyendo la tasa del oxígeno de enriquecimiento, disminuyendo la tasa de la materia prima, aumentando la concentración del elemento del Grupo IA y/o disminuyendo la tasa del agua intermedia a la vez que se disminuye simultáneamente la tasa del oxígeno intermedio. Los niveles exactos de cada variable requerida para crear negro de carbono con las propiedades deseadas pueden depender de la geometría del reactor y del método de inyección de cada especie en el reactor. Algunos ejemplos se describen en más detalle a continuación.

Además de las partículas de óxido de plomo y negro de carbono, la presente pasta de batería puede incluir uno o más de los otros componentes de formulaciones de expansor empleados normalmente en las placas negativas de baterías de plomo-ácido, por ejemplo sulfato de bario y/o un lignosulfonato u otro material orgánico. Además, la pasta contendrá ácido sulfúrico en cantidad suficiente para producir la consistencia deseada en la pasta. Para producir una placa de batería, los componentes de la pasta se añaden a una máquina de mezclado de pasta comercial, se mezclan hasta la consistencia deseada y entonces se aplican a una estructura de aleación de plomo eléctricamente conductora conocida como rejilla. Normalmente, esta rejilla con pasta se cura entonces en una cámara calentada que contiene aire con una alta humedad relativa. Este proceso de curado produce la estructura química y física necesaria requerida para el manejo y el rendimiento posteriores en la batería. Tras el curado, la placa se seca usando cualquier medio adecuado. La placa resultante, que comprende material activo negativo, es entonces adecuada para su uso en una batería de plomo-ácido.

La presente pasta de batería puede usarse en baterías de plomo-ácido tanto de célula húmeda como reguladas por válvula.

La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos 1 a 5

En la siguiente tabla se describen las características de 5 muestras de negro de carbono de la presente invención, donde el primer ejemplo en la primera columna de la izquierda no forma parte de la presente invención.

BET [m ² /g]			230	670	1050	1430	1800
OAN (ml/100 g)			117	130	140	165	200
BET [m ² /g]			230	670	1050	1430	1800
Resistividad eléctrica (mΩ x cm a 272 kg/cm ²)			330	175	250	255	N/D
Distribución de tamaño de partícula (μm)	Dispersado previamente	D10	2,3	2,5	2,5	3,1	N/D
		D50	4,2	4,9	4,4	6,1	N/D
		D90	7,7	9,2	9,2	22,1	N/D

- 5 Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos habituales en la técnica apreciarán que la invención se presta a variaciones no ilustradas necesariamente en el presente documento. Por este motivo, entonces, debe hacerse referencia únicamente a las reivindicaciones adjuntas para los fines de determinar el verdadero alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Pasta adecuada para una placa negativa de una batería de plomo-ácido, comprendiendo la pasta óxido de plomo y negro de carbono, en la que el negro de carbono tiene las propiedades siguientes:

(a) un área superficial BET de entre 600 y 2100 m²/g; y

5 (b) un índice de adsorción de aceite (OAN), medido según la norma ASTM D2414-06a, en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 360 cm³/100 g,

siempre que el índice de adsorción de aceite sea menor de 0,14 x el área superficial BET +65.
2. Pasta según la reivindicación 1, en la que la carga de negro de carbono es del 0,2 al 10% en peso en relación con el óxido de plomo.
- 10 3. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene un área superficial BET de entre 600 y 1500 m²/g.
4. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de 35 a 200 cm³/100 g.
- 15 5. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de 80 a 200 cm³/100 g.
6. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene un índice de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de 35 a 120 cm³/100 g.
7. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene una adsorción de agua en el intervalo de 35 a 100 cm³/100 g.
- 20 8. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene un tamaño medio de partícula primaria de 8 a 20 nm.
9. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene un tamaño medio de agregado de 35 a 150 nm.
10. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono tiene un tamaño medio de aglomerado de entre 0,5 y 10 µm (micrómetros).
- 25 11. Pasta según la reivindicación 1, en la que el negro de carbono se ha modificado para comprender grupos orgánicos de superficie.
12. Placa negativa para una batería de plomo-ácido producida a partir de la pasta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 30 13. Batería de plomo-ácido que comprende una placa negativa producida a partir de la pasta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

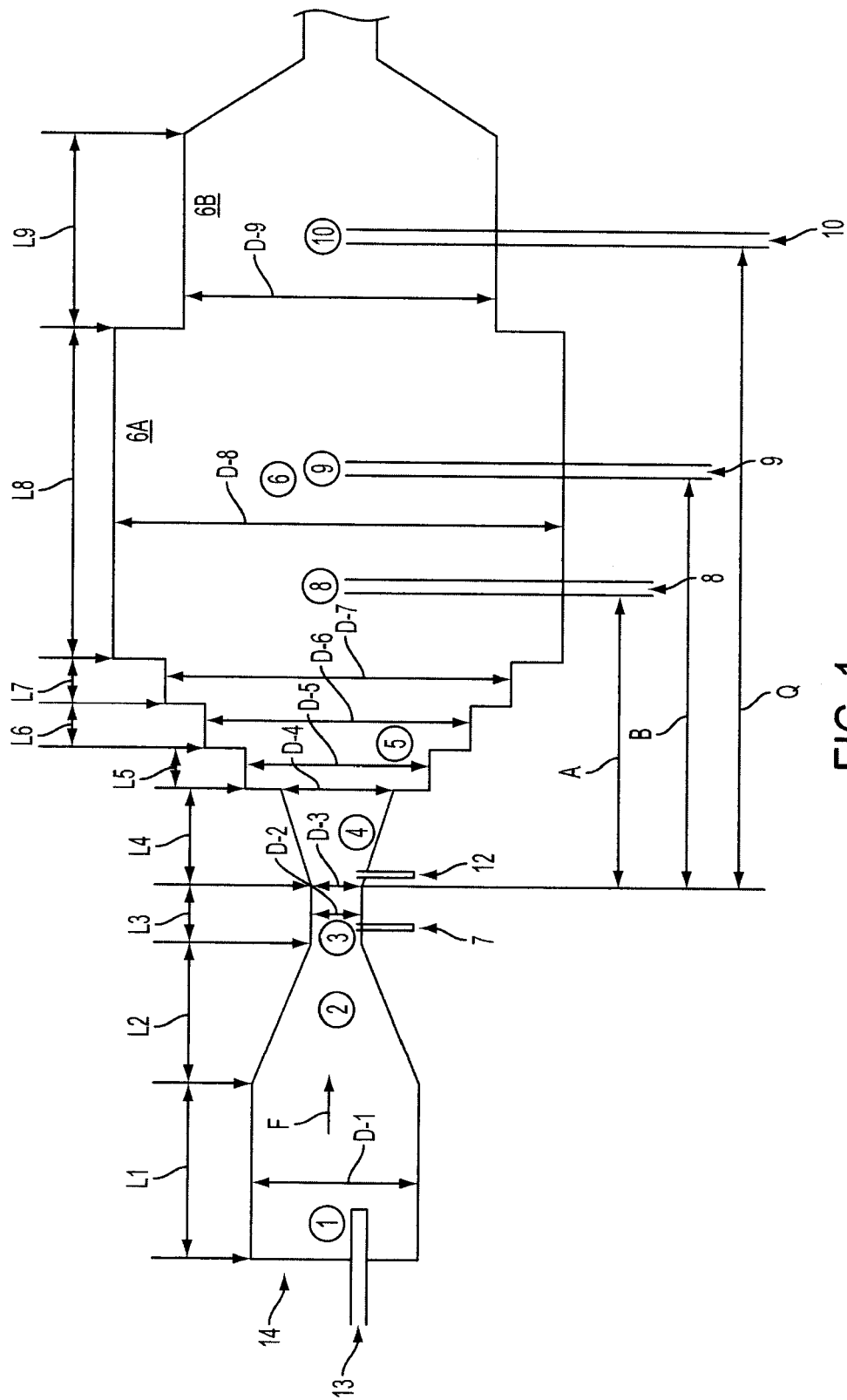


FIG. 1