

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2012/156548 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
22 de noviembre de 2012 (22.11.2012) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
*B01J 19/12* (2006.01) *C02F 1/32* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2012/000139
- (22) Fecha de presentación internacional:  
15 de mayo de 2012 (15.05.2012)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
P201100554 16 de mayo de 2011 (16.05.2011) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):  
**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA** [ES/ES]; Pabellón de Gobierno, Avda. de los Castros, E-39005 Santander, Cantabria (ES). **FUNDACION TECNALIA RESEARCH & INNOVATION** [ES/ES]; Parque Tecnológico de Vizcaya, Calle Geldo, Edificio 700, E- 48160 Derio (Vizcaya) (ES). **INFRAESTRUCTURAS E INGENIERIA DEL NORTE S.L.** [ES/ES]; Emilio Pino 4, Entio., E-39002 Santander (Cantabria) (ES). **OXITAL ESPAÑA S.L.** [ES/ES]; P.I. de Guarnizo. Parcela 78, E-39611, Guarnizo (Cantabria) (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **TEJERO MONZON, Juan Ignacio** [ES/ES]; Departamento Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Avenida de los Castros 44, E-39005 Santander, Cantabria (ES). **CASTRILLO MELGUIZO, María** [ES/ES]; Departamento Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Avenida de los Castros 44, E-39005 Santander, Cantabria (ES). **RODRIGUEZ HERNANDEZ, Leticia** [ES/ES]; Departamento Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: PHOTOREACTOR FOR THE TREATMENT OF POLLUTED WATER

(54) Título : FOTORREACTOR PARA TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

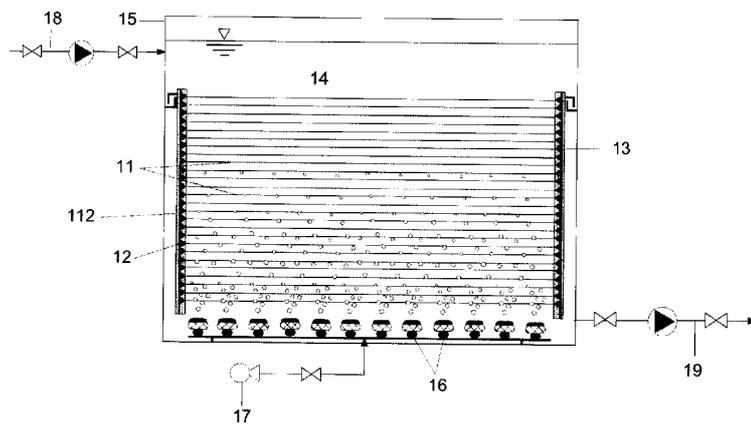


FIGURA 1

(57) Abstract: The invention relates to a photoreactor for the treatment of polluted water, comprising a tank (14) including: a volume of polluted water (14); an inlet pipe (18) and an outlet pipe (19); at least one air diffuser element (16) located on the base of the tank (15); at least one module (112, 212) located inside the tank (15) and comprising structures (13, 23, 33, 43) in turn supporting a plurality of light radiating elements (11, 21, 31, 41) in contact with the volume of polluted water (14), said light radiating elements (11, 21, 31, 41) being covered with a catalyst designed to be activated upon contact with the light radiation radiated by the light radiating elements (11, 21, 31, 41). The light radiating elements (11, 21, 31, 41) are disposed in horizontal parallel planes in respect of the water line and the at least one air diffuser element (16) is designed to introduce air bubbles perpendicularly to said horizontal planes, such that the air bubbles must follow a labyrinthine path when passing between the light radiating elements (11, 21, 31, 41), thereby generating turbulence in the volume of polluted water (14) and promoting contact between the pollutant and the catalyst.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



WO 2012/156548 A1



Ambiente, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Avenida de los Castros 44, E-39005 Santander, Cantabria (ES). **BENGURIA URIBE, Pablo** [ES/ES]; Parque Tecnológico de Vizcaya, Calle Geldo, Edificio 700, E-48160 Derio (Vizcaya) (ES).

- (81) Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

Un fotorreactor para tratamiento de aguas contaminadas que comprende un depósito (15) que a su vez comprende: un volumen de agua contaminada (14); un conducto de entrada (18) y otro de salida (19); al menos un elemento difusor de aire (16) situado en el fondo del depósito (15); al menos un módulo (112, 212) situado en el interior del depósito (15), que comprende unas estructuras (13, 23, 33, 43) que a su vez soportan a una pluralidad de elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) en contacto con dicho volumen de agua contaminada (14), donde dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) están recubiertos de un catalizador configurado para activarse al impactar con el mismo la radiación luminosa radiada por dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41). Los elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) están dispuestos en planos paralelos horizontales con respecto a la línea de agua, y dicho al menos un elemento difusor de aire (16) está configurado para introducir burbujas de aire en dirección perpendicular a dichos planos horizontales, de forma que dichas burbujas de aire deben hacer un recorrido laberíntico al pasar entre los elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41), generando así turbulencia en dicho volumen de agua contaminada (14) y favoreciendo el contacto entre contaminante y catalizador.

## FOTORREACTOR PARA TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

### CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención corresponde al sector técnico del tratamiento de masas o corrientes de agua contaminadas con compuestos conocidos como contaminantes emergentes (pesticidas, fármacos, disruptores endocrinos, etc.) mediante el uso de tecnologías de oxidación avanzada (AOP's).

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 A medida que las concentraciones de contaminantes orgánicos aumentan en la atmósfera o en las aguas, leyes, reglamentos y directrices son cada vez más estrictos. Como respuesta, el desarrollo de nuevos métodos respetuosos con el medio ambiente se hace una tarea imperativa.

15 Entre los métodos estudiados últimamente destacan los procesos de oxidación avanzada (AOP's del inglés *Advanced Oxidation Processes*) para la eliminación de sustancias orgánicas sintéticas. Estos procesos se basan en la generación *in situ* de radicales altamente reactivos, como el radical  $\text{OH}^*$  mediante energía solar, química o  
20 de otro tipo. Una de las características más interesantes de los AOP's radica en la potencia y capacidad del radical  $\text{OH}^*$  de destrucción no selectiva de un amplio abanico de sustancias químicas orgánicas.

25 Entre los AOP's que en la actualidad se estudian como sistemas de tratamiento de aguas residuales se encuentran los procesos basados en la fotocatalisis heterogénea. Esta es una disciplina que engloba una gran variedad de reacciones: síntesis orgánica, hidrólisis del agua, fotorreducción, depósito de metales, desinfección, detoxificación de agua, etc. Entre todas estas aplicaciones, la fotocatalisis heterogénea basada en el uso de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se ha  
30 convertido en un método alternativo para la purificación de efluentes de aire y agua.

El dióxido de titanio se ha convertido en el fotocatalizador más ampliamente utilizado porque es química y biológicamente inerte, fotocatalíticamente estable, relativamente fácil de producir y usar, capaz de funcionar como catalizador eficiente, barato y sin riesgos para el medio ambiente y la salud humana.

5

La reacción fotocatalítica se inicia cuando un electrón fotoexcitado es promovido desde la capa de valencia de un catalizador semiconductor (SC) hasta un nivel superior, dejando un hueco en la capa de valencia ( $h^+$ ). Esto tiene lugar porque la energía del fotón absorbido iguala o supera el *band gap* (diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción) del fotocatalizador.

10

La oxidación y la reducción tienen lugar en la superficie del fotocatalizador fotoexcitado. La recombinación entre el electrón y el hueco en la capa de valencia ocurre a menos que exista oxígeno para captar los electrones y formar superóxidos ( $O_2^-$ ), la forma protonada del radical hidroperoxilo ( $HOO^{\cdot}$ ) y en consecuencia  $H_2O_2$ , por lo que es importante la existencia de oxígeno u otro aceptor de electrones durante el proceso de fotocatalisis. De lo contrario se produciría la recombinación de los pares electrón-hueco sin dar tiempo a que tuviera lugar la reacción de oxidación.

15

20

Los fotocatalizadores de titanio pueden ser usados en forma de partículas individuales en suspensión o como recubrimiento de una superficie. El uso de  $TiO_2$  en forma de fino polvo suspendido en agua contaminada proporciona una gran superficie disponible pero presenta un gran inconveniente, su recuperación tras el tratamiento. Las configuraciones de superficies recubiertas eliminan la necesidad de filtración posterior al tratamiento para recuperar o eliminar el catalizador del efluente tratado pero, normalmente, los sistemas así diseñados tienen menor eficiencia, llegando a reportar reducciones de entre el 60-70% en la eficacia del catalizador inmovilizado comparado con tratamientos con catalizador suspendido (Kabra, K. et al, 2004).

25

30

Para la implementación industrial de los procesos de fotocatalisis avanzada es

necesaria la utilización de un fotorreactor; dispositivo en el cual tanto los fotones como los reactantes están en contacto con el fotocatalizador. Una vez transcurrida la reacción dentro de este reactor, este permite recoger el agua tratada.

5 Los fotorreactores difieren significativamente de los reactores químicos tradicionales en su geometría física; ya que de ésta depende en gran medida que los fotones se introduzcan y utilicen de forma eficiente.

10 Existen varios factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico dado que la necesidad de utilizar un catalizador sólido complica el proceso con respecto a los procesos químicos convencionales. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del  
15 catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar los parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc. juegan un papel muy importante en el desarrollo del proceso.

20 Los criterios en los que se basa el diseño de reactores para tratamiento de aguas mediante fotocatalisis heterogénea, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador fijado en superficies, se pueden clasificar en cuatro grupos atendiendo a la optimización de los principales factores a tener en cuenta. Estos factores son el propio proceso de  
25 fotocatalisis, la eficiencia energética del proceso, la inversión requerida y los gastos de operación y la posibilidad de ser escalado.

30 Dentro de las configuraciones con el catalizador en recubrimiento, se pueden distinguir los fotorreactores de soporte suspendido y los de soporte fijo. Entre los soportes en suspensión se encuentran distintos materiales y distintas formas, como anillos o esferas. En cuanto a los soportes fijos se han encontrado muy diversas

configuraciones, como tubos de vidrio recubriendo a la fuente de iluminación, estructuras monolíticas o discos rotatorios.

5 Hasta la actualidad varios reactores han sido propuestos de cara a su escalado industrial, sin embargo no se conoce el uso extendido de ninguno de ellos en las plantas de tratamiento de aguas residuales o de potabilización.

10 Estos reactores se deben evaluar en función de su rendimiento en el proceso fotocatalítico, teniendo en cuenta parámetros de eficiencia de la reacción: eficiencia fotónica, energética, económica, etc. Los principales problemas que se han encontrado al respecto ("A review of intensification of photocatalytic processes", Tom Van Gerven et al., Chemical Engineering Processing 46 (2007) 781-789) radican en:

- 15
- Baja eficacia de la iluminación (limitaciones en la transferencia de fotones)
  - Contacto limitado entre el catalizador activado y los reactivos (limitaciones en la transferencia de masa)

20 El primer problema afecta directamente a la eficiencia energética y fotónica. Una vez que el catalizador es activado por la luz incidente, se debe lograr maximizar el contacto entre el catalizador y los reactivos en el fluido a procesar. El grado de optimización en la transferencia de masa se cuantifica de forma mayoritaria mediante la cantidad de área superficial por unidad de volumen de reactor, pero habitualmente este parámetro no es suficiente, ya que no refleja la facilidad de las partículas de contaminante de alcanzar la superficie del catalizador.

25

30 Existen otros problemas que, aunque tomados individualmente contribuyen menos sustancialmente al rendimiento global del fotorreactor, tomados de forma global sí que repercuten en el rendimiento y por lo tanto deben ser tenidos en cuenta en la etapa de diseño del fotorreactor. Entre ellos podemos citar:

- Optimización de la eficiencia de luz incidente; relacionado con la eficacia en la conversión de energía de activación en luz así como minimización del consumo energético de la fuente de luz.

5

- Mejora de la activación del catalizador; relacionado con el dopaje del catalizador para aumentar su actividad o cambio de la longitud de onda de activación del mismo (del espectro UV al visible) y prevención de la desactivación del catalizador

10

- Favorecimiento de la adsorción de los reactantes al catalizador (recubriendo un soporte poroso con el catalizador)

- Favorecimiento de la desorción de los productos de reacción del catalizador (mediante ultrasonidos, por ejemplo)

15

Para solucionar estos problemas se han diseñado diversos tipos de reactores, entre los cuales se pueden destacar los propuestos por las siguientes patentes:

20

La patente europea EP0401884-B1 propone un reactor tubular que contiene en su interior la lámpara que provee de los fotones necesarios, protegida por una camisa que conforma la pared interna del tubo. Este reactor no está provisto de un sistema de refrigeración, sino que el control de la temperatura se realiza a través de la recirculación del líquido a tratar. En este reactor el catalizador dióxido de titanio es empleado como polvo en suspensión.

25

Otro reactor del tipo tubular es el que se presenta en la solicitud de patente internacional WO9737936-A1, el cual está comprendido por al menos un conducto de entrada y uno de salida, un medio de conducción de la luz y una fuente de radiación UV. En este fotorreactor el medio de conducción de la luz es, preferiblemente, un tubo de cuarzo o vidrio de borosilicato hueco, o mejor aún por

30

una lámpara tubular recubierta con el catalizador. El agua circula rodeando estos

tubos conductores de luz.

Con el objetivo de paliar las limitaciones de transferencia de masa, se ha tendido al desarrollo de nanorreactores o reactores con nanoconductos como el que se presenta en la solicitud de patente estadounidense US2010/0003169-A1 el cual consiste en una cámara de reacción que comprende un elemento perforado que actúa de soporte de unas partículas fotocatalíticas móviles (formadas por  $\text{TiO}_2$ ) y de un sistema de aireación que inyecta burbujas de aire que mantienen en agitación las partículas móviles. A través de los orificios penetran unos tubos de vidrio, los cuales contienen lámparas de radiación ultravioleta, la cual activa el  $\text{TiO}_2$  contenido en las partículas fotocatalíticas. El papel que desempeña el aire inyectado en este reactor es el de mantener en suspensión las partículas de catalizador, mejorando así la transferencia de masa. Sin embargo al disponerse estas partículas de forma aleatoria en cuanto a la fuente de radiación, no se consigue una iluminación uniforme ni eficaz.

A pesar de la existencia de un número elevado de tipos diversos de fotorreactores, la eficiencia de la iluminación es un factor que sigue siendo limitante en la implementación a escala industrial de esta tecnología. Una de las medidas más relevantes para la mejora de la eficiencia de la iluminación es la introducción de fibra óptica. Dentro de la fibra óptica la luz se propaga mediante el fenómeno de la reflexión al producirse impactos con las paredes de la misma. Dependiendo del índice de refracción de la pared de la fibra una porción de luz incidente es refractada, es decir, es propagada hacia el exterior de la misma. En un reactor con fibra óptica el catalizador se coloca recubriendo la cara externa de estas fibras. La luz refractada es absorbida por el catalizador que de esta forma es activado.

Se conocen las siguientes publicaciones en lo relativo a fotorreactores con fibra óptica:

La patente US6051194 describe un fotorreactor en el que la luz se propaga a

través de una o más fibras ópticas de cuarzo recubiertas con el catalizador TiO<sub>2</sub>. Dichas fibras tienen una separación determinada entre sí, y se introducen en el interior del recipiente donde se lleva a cabo la reacción o reactor. En las fibras se puede distinguir una zona no-catalítica y una zona catalítica, caracterizadas por no dejar salir la luz y por dejarla salir respectivamente. La parte catalítica es la que se encuentra recubierta por el catalizador e introducida en el fotorreactor. La parte no catalítica está conectada a un equipo de generación de radiación ultravioleta, que introduce la luz en las fibras para ser transportada hasta la zona catalítica. Este fotorreactor, si bien mejora la eficiencia de la iluminación respecto a otros no basados en fibra óptica, sigue presentando importantes limitaciones en la transferencia de masa, ya que su sistema de oxigenación introduce el flujo de aire en la dirección longitudinal de la fibra óptica, siendo aún difícil el contacto entre cada partícula de contaminante con el catalizador soportado en la fibra.

La solicitud de patente estadounidense US20080308405-A1 describe un fotorreactor para el tratamiento de gases contaminados, especialmente con óxidos de nitrógeno. Dicha patente describe un fotorreactor en el que una cantidad de fibras ópticas son recubiertas con un catalizador (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o una mezcla de estos), el cual puede ser activado bien mediante el uso de radiación solar o mediante radiación artificial. Las fibras dentro del reactor (que es un depósito cerrado, con un conducto para la entrada del gas y otro conducto para la salida del mismo) se localizan en la denominada zona de reacción, a través de la cual se hace pasar la corriente gaseosa contaminada para ser tratada.

En la literatura científica se han encontrado artículos relativos a experimentaciones con reactores basados en el uso de fibra óptica, en general sin pasar del nivel de reactor conceptual. Wu et al. en su artículo "*Application of Optical fiber Photoreactor for CO<sub>2</sub> Photocatalytic Reduction*" Top Catal (2008) describen un fotorreactor cilíndrico en el que se disponen 216 fibras ópticas de 11 cm de longitud. La escasa longitud de las fibras se debe a su pequeño diámetro, siendo este de 112 μm, mientras que en la mayoría de los fotorreactores estudiados se utilizan fibras de

600  $\mu\text{m}$  o 1 mm. En este artículo el fotorreactor no es empleado para la eliminación de contaminantes orgánicos, sino para la obtención de energía a partir de la fotorreducción del  $\text{CO}_2$ .

5            Además de los ya indicados, uno de los mayores inconvenientes que se han detectado a la hora de trabajar con fibra óptica es que la intensidad de luz decae exponencialmente en la dirección del eje longitudinal de la fibra (Peill, N.J. y Hoffmann, "Development and Optimization of a  $\text{TiO}_2$ -Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol", *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 2974-2981), (Sun et al., "TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 111-116), (Choi et al., "Photocatalytic disinfection of E coli in a UV/TiO<sub>2</sub>-immobilised optical-fibre reactor", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75:1145-1150 (2000)).

15            Otro parámetro que afecta a la cantidad de luz que llega al final de la fibra óptica es el diámetro de la propia fibra. Cuanto mayor es el diámetro menos reflexiones se producen y por lo tanto menor es la energía refractada en cada impacto (Peill, N.J. y Hoffmann M.R., "Chemical and Physical Characterization of a  $\text{TiO}_2$ -Coated Fiber-Optic Cable Reactor", *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2806-2812), (Danion, A. *et al.*, "Characterization and study of a single-TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor", *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004) 213-223) y (Lin, H. y Valsaraj, K.T., "An Optical Fiber Monolith Reactor for Photocatalytic Wastewater Treatment, *AIChE Journal* June 2006 Vol. 52, No. 6 2271-2280). El número de reflexiones que se producen también depende del ángulo de incidencia de la luz al ser introducida en la fibra óptica, cuanto más paralelos al eje axial, menor número de reflexiones se producen; pero cuando no se dispone de tecnologías láser, este es un parámetro muy difícil de controlar.

30            Algunos autores han confirmado que la intensidad de luz está inversamente relacionada con la eficiencia cuántica de las reacciones fotocatalíticas (Peill, N.J. y

Hoffmann M.R., "Chemical and Physical Characterization of a TiO<sub>2</sub>-Coated Fiber-Optic Cable Reactor", Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2806-2812) debido a la alta tasa de recombinación de transportadores de carga a altas intensidades, por lo tanto es más favorable una intensidad menor para minimizar esta recombinación, pero esto, como es obvio, reducirá la activación del catalizador, con lo que menor número de pares de cargas serán generados disminuyendo por tanto la tasa general de reacción. Parece que las fibras ópticas pueden sobreponerse a este problema disminuyendo la intensidad de la luz, pero aumentando el número de fibras. No obstante, esto redundaría negativamente en el volumen de reactor necesario para tratar los reactantes en cuestión.

Con el objetivo de evitar los problemas asociados a la utilización de fibra óptica, se han propuesto alternativas, como la mostrada en la ya mencionada solicitud de patente WO9737936-A1, que incorporan tubos fluorescentes de diámetro reducido. De este modo se logra una emisión de luz uniforme a lo largo de toda la capa de catalizador.

Como han constatado anteriores investigaciones, la utilización de finas guías conductoras de la luz (por ejemplo fibra óptica) como medio conductor de la radiación ultravioleta ayuda a superar las limitaciones relacionadas con la eficiencia de la iluminación. Sin embargo, en cuando a las limitaciones de transferencia de masa, aún no se conocen configuraciones que sean capaces de superarlas eficientemente.

## RESUMEN DE LA INVENCION

Con la presente invención se tratan de paliar los problemas detectados en anteriores diseños y citados en el apartado anterior, mediante una configuración innovadora basada en la disposición de los elementos portadores o emisores de luz que es capaz de reducir los problemas asociados a la transferencia de masa. Más concretamente, el fotorreactor objeto de la presente invención utiliza elementos radiantes o emisores de luz capaz de activar un fotocatalizador, dispuestos según una

configuración específica tal que, junto con el sistema de aireación, es capaz de superar las limitaciones de transferencia de masa detectadas en fotorreactores convencionales.

5           En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un fotorreactor para tratamiento de aguas contaminadas que comprende: un depósito que a su vez comprende: un volumen de agua contaminada; un conducto de entrada y otro de salida; al menos un elemento difusor de aire situado en el fondo del depósito; al menos un módulo situado en el interior del depósito, que comprende unas estructuras  
10 que a su vez soportan a una pluralidad de elementos radiantes de luz en contacto con dicho volumen de agua contaminada, donde dichos elementos radiantes de luz están recubiertos de un catalizador que se activa al impactar con el mismo la radiación luminosa radiada por dichos elementos radiantes de luz. Los elementos radiantes de luz están dispuestos según una configuración específica consistente en planos  
15 paralelos horizontales con respecto a la línea de agua, y dicho al menos un elemento difusor de aire está configurado para introducir burbujas de aire en dirección perpendicular a dichos planos horizontales, de forma que dichas burbujas de aire deben hacer un recorrido laberíntico al pasar entre los elementos radiantes de luz, generando así turbulencia en dicho volumen de agua contaminada y favoreciendo el  
20 contacto entre contaminante y catalizador.

          En una posible realización, los elementos radiantes de luz son guías conductoras de luz. Estas guías conductoras de luz pueden ser núcleos de fibra óptica, varillas huecas o varillas macizas. Estas guías conductoras de luz se alimentan  
25 a través de una pluralidad de fuentes de luz. En este caso, las fuentes de luz se sitúan o bien en el interior del fotorreactor, en al menos uno de los laterales de dichas estructuras para soportar dichos elementos radiantes de luz, o bien en el exterior del fotorreactor, transmitiéndose la luz emitida hacia las guías conductoras de luz a través de fibra óptica. Las fuentes de luz pueden situarse en al menos dos laterales de  
30 las estructuras para soportar dichos elementos radiantes de luz.

En otra posible realización, los elementos radiantes de luz son lámparas de descarga de diámetro reducido, como lámparas fluorescentes o lámparas de LEDs.

5 En una realización particular, el fotorreactor comprende un único módulo situado en el interior del depósito, que ocupa toda la planta del mismo, comprendiendo el fotorreactor medios para hacer circular verticalmente el agua, bien en sentido ascendente o descendente.

Preferentemente, el catalizador utilizado es  $\text{TiO}_2$ . y la luz emitida por dichos elementos radiantes de luz es radiación ultravioleta.

10 Preferentemente, cada uno de los planos paralelos horizontales con respecto a la línea de agua en los que están dispuestos dichos elementos radiantes de luz está desplazado horizontalmente con respecto a los planos inmediatos superior en inferior.

15 En una realización particular, los elementos radiantes de luz de cada uno de dichos planos paralelos horizontales con respecto a la línea de agua en los que están dispuestos dichos elementos radiantes de luz están dispuestos en sentido perpendicular con respecto a los elementos radiantes de luz de planos contiguos.

Las ventajas de la invención se harán evidentes en la descripción siguiente.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

20 Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, y para complementar esta descripción, se acompaña como parte integrante de la misma, un juego de dibujos, cuyo carácter es ilustrativo y no limitativo. En estos dibujos:

25 La figura 1 muestra un esquema general del fotorreactor según un modo particular de realización de la invención.

La figura 2 muestra un esquema del módulo conformado por los elementos irradiantes y la estructura lateral sobre la que se soportan. En este caso particular los elementos irradiantes son guías de luz y la estructura lateral incorpora la fuente de radiación.

5

La figura 3 muestra una posible configuración de los elementos irradiantes, en la que se observan  $N/2$  varillas (línea continua) paralelas entre sí situadas en un mismo plano, siempre perpendiculares al flujo de burbujas y otras  $N/2$  varillas (línea discontinua) situadas en otro plano, paralelas entre sí y respecto a las del plano anterior pero desplazadas horizontalmente respecto a dicho plano.

10

La figura 4 muestra  $N$  varillas distribuidas en 4 planos paralelos entre sí pero dispuestas en sentido perpendicular entre planos contiguos. Además cada plano se encuentra desplazado horizontalmente con respecto al plano anterior que contiene las varillas en el mismo sentido.

15

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

En este texto, el término “comprende” y sus variantes no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos.

20

Además, los términos “aproximadamente”, “sustancialmente”, “alrededor de”, “unos”, etc. deben entenderse como indicando valores próximos a los que dichos términos acompañen, ya que por errores de cálculo o de medida, resulte imposible conseguir esos valores con total exactitud.

25

Las siguientes realizaciones preferidas se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativas de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte

30

de la práctica de la invención.

Para lograr una correcta eliminación de contaminantes mediante fotocatalisis en un volumen de agua es necesario optimizar una serie de factores tanto físicos como químicos. Algunos de ellos son relativamente fáciles de controlar, como la temperatura, el tiempo de retención, etc. pero no ocurre lo mismo con el suministro eficiente de luz al catalizador, el cual es uno de los más difíciles de controlar, ni con la transferencia de masa. En cuanto a los fotorreactores con el catalizador en recubrimiento, estos suponen una interesante alternativa ya que evitan una fase posterior de separación del catalizador, frente a los reactores que presentan este compuesto en suspensión. Esta fase no sólo añade dificultad al proceso, sino que supone un coste económico adicional. Dentro de los reactores con el catalizador en recubrimiento, el soporte puede encontrarse en suspensión o fijo. Como se describe a continuación, en el fotorreactor de la presente invención se ha optado por un soporte fijo, ya que de lo contrario el catalizador no recibe siempre la misma cantidad de luz, al encontrarse el soporte en movimiento de forma aleatoria. Este soporte lo constituyen unos elementos capaces de emitir, radiar o irradiar luz. Los elementos capaces de emitir, radiar o irradiar luz pueden ser unas guías conductoras de luz que pueden ser huecas o macizas, y han de ser de un material tal que permita la propagación de la radiación luminosa capaz de activar el catalizador (por ejemplo, ultravioleta) a través del mismo mediante una sucesión de reflexiones y refracciones, de modo que en cada impacto de un haz de luz con la interfase guía-catalizador, una porción de radiación salga de la guía. Como ejemplo, estas guías conductoras de luz pueden ser varillas macizas o huecas de cuarzo o de otros tipos de vidrio, o bien materiales similares como hebras de núcleo de fibra óptica, aunque sin sentido limitativo, ya que también pueden tratarse de otros materiales. Alternativamente, los elementos capaces de emitir o radiar luz pueden ser unas lámparas (por ejemplo lámparas de descarga, como lámparas fluorescentes o lámparas de LEDs). A partir de ahora, en este texto a los “elementos capaces de emitir, radiar o irradiar luz” se los denomina “elementos radiantes de luz”.

Los elementos radiantes de luz (guías, lámparas...) se encuentran ordenados en planos horizontales, pudiendo encontrarse dispuestos en la misma dirección entre los distintos planos o no. Cuando se disponen en la misma dirección, la situación dentro de cada plano no coincide con la del plano anterior ni con la del plano posterior. Cuando no se disponen de forma paralela, se puede formar una estructura tridimensional tipo malla o red entre los diferentes planos, en la que la forma de la luz de malla puede adoptar formas cuadradas, rectangulares, triangulares, etc. Dichas guías o lámparas se encuentran sumergidas en el volumen de agua contaminada a tratar.

En este texto, se describe un fotorreactor que comprende un depósito, tanque o contenedor que a su vez contiene al menos un módulo que está compuesto por elementos radiantes de luz (como guías conductoras de luz o lámparas), y una estructura que soporta dichos elementos. Por simplicidad, a lo largo de este texto en ocasiones el "fotorreactor" es denominado "reactor", debiendo entenderse que ambos términos se refieren al mismo concepto. El reactor que se describe es capaz de eliminar una gran gama de contaminantes en el agua, principalmente los denominados contaminantes emergentes (pesticidas, fármacos, disruptores endocrinos, etc.), aunque sin sentido limitativo, ya que la fotocatalisis heterogénea es una técnica no selectiva.

El fotorreactor comprende además un sistema de aireación, cuyo funcionamiento se basa en la inyección de aire desde el exterior del fotorreactor a través de un compresor, soplante o cualquier otro elemento capaz de suministrar aire. A través de elementos difusores, el aire es inyectado en el interior del fotorreactor en forma de burbujas que circulan en dirección perpendicular a la dirección longitudinal de los elementos radiantes de luz, de modo que en su ascenso a través del fluido a tratar, chocan con estos elementos radiantes de luz, comprimiendo la capa límite entre el líquido y el catalizador, mejorando la transferencia de masa. Por otra parte, la disposición específica de los elementos radiantes de luz en diferentes planos desplazados entre sí, obliga a las burbujas a describir un recorrido laberíntico

mejorando el contacto contaminante-catalizador.

Por otra parte, la introducción de oxígeno, como parte de este burbujeo, mejora el rendimiento de la reacción, ya que reacciona con los electrones disponibles procedentes de la excitación del catalizador (preferentemente  $\text{TiO}_2$ ), evitando la aparición de procesos de recombinación.

La figura 1 muestra una posible implementación del fotorreactor de la invención. El fotorreactor comprende un depósito, tanque, contenedor o cámara de reacción 15 que a su vez comprende un volumen de un fluido contaminado o agua a tratar 14. En el interior del depósito 15 se alojan uno o más módulos o estructuras portantes 112. Estos módulos 112 están compuestos por unas estructuras (estructuras verticales o estructuras laterales) 13 que sirven para soportar los elementos radiantes de luz (guías, lámparas...) 11 y por dichos elementos radiantes de luz 11. Estos elementos radiantes 11 están recubiertos de un catalizador. En el caso de que los elementos radiantes 11 sean lámparas, el catalizador puede recubrirlas a ellas directamente o recubrir a una "camisa" exterior que a su vez cubre a las lámparas. Preferentemente se utiliza como catalizador un óxido de titanio, más preferentemente dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  o variaciones del mismo. Alternativamente puede usarse otro tipo de catalizadores.

En la implementación de la figura 1, los elementos radiantes de luz 11 son guías conductoras de luz. Esas guías conductoras de luz deben ser de un material y configuración tal que permitan la propagación de la radiación luminosa (por ejemplo, ultravioleta) -capaz de activar el catalizador- a través de la propia guía, mediante una sucesión de reflexiones y refracciones, de modo que en cada impacto de un haz de luz con la interfase guía-catalizador, una porción de radiación salga de la guía. Es decir, en cada uno de estos impactos, parte de la radiación es reflejada y parte es transmitida al exterior de la guía, activando el catalizador que se encuentra recubriendo a la guía de luz. Por esta razón, los elementos que estamos llamando "guías conductoras de luz" actúan también como "elementos radiantes de luz". Es

decir, no es válida cualquier “guía conductora de luz”. Ejemplos no limitativos de estas posibles guías conductoras de luz que actúan como elementos radiantes de luz 11 son: hebras de núcleo de fibra óptica (es decir, fibra óptica a la que se ha desprovisto de la cubierta, de forma que la luz ya no va confinada en su interior),  
5 varillas huecas o macizas de un material, como cuarzo, otros tipos de vidrio o materiales similares., etc. Este listado no es limitativo, ya que otros materiales pueden formar estas guías conductoras de luz, siempre y cuando actúen como elementos radiantes de luz.

10 En la implementación de la figura 1, cada estructura lateral 13 comprende una pluralidad de fuentes de radiación 12 (por ejemplo, LEDs). Alternativamente, es posible incorporar fuentes de radiación 12 en una sola de las dos estructuras laterales 13. Preferentemente se usa una pluralidad de fuentes de radiación 12 en cada estructura lateral 13 por la siguiente razón: dentro del diseño de fotorreactores  
15 basados en el uso de guías conductoras de luz, una de las principales limitaciones que se han encontrado es la escasa distancia a través de las cuales es capaz de propagar la luz. En el caso del uso de fibra óptica, cuando ésta se halla protegida por sus cubiertas habituales, es posible propagar la luz a largas distancias. Sin embargo, cuando estas cubiertas se sustituyen por un recubrimiento como el de dióxido de  
20 titanio, las reflexiones que se producen en el interior pasan de ser totales a parciales, por lo que la intensidad de luz transportada decae con la distancia. Para superar esta limitación, el fotorreactor de la presente invención, cuando sus elementos radiantes de luz 11 son guías conductoras de luz, preferentemente incorpora un sistema de iluminación bilateral, es decir, la luz se introduce en la guía no sólo por uno de sus  
25 extremos, sino por los dos, consiguiéndose así una longitud de guía mayor del doble de lo conseguido hasta el momento.

Las fuentes de radiación 12 pueden introducirse en el volumen de fluido a tratar 14, aislándose de forma hermética, o pueden quedar fuera del depósito 15,  
30 conectándose a las guías conductoras de luz 11 a través de un medio de transmisión, por ejemplo fibra óptica.

La figura 2 ilustra una posible implementación de un módulo o estructura portante 212. Este módulo 212 comprende unos elementos radiantes de luz 21 (que en la implementación ilustrada son guías conductoras de luz) y las dos estructuras laterales (o estructuras verticales) 23 sobre las que se soportan. Como en este caso particular los elementos radiantes son guías de luz, cada estructura lateral incorpora las fuentes de radiación 22.

En el caso de que los elementos radiantes de luz 11 son lámparas de descarga (en vez de guías portadoras de luz), los módulos o estructuras portantes 112 no necesitan incorporar fuentes de luz (LEDs, diodos láser, etc.). Las lámparas pueden ser lámparas de descarga como, por ejemplo, lámparas fluorescentes de diámetro reducido.

El fotorreactor (figura 1) comprende además un sistema de aireación, cuyo funcionamiento se basa en la inyección de aire desde el exterior del fotorreactor a través de un compresor, soplante o cualquier otro elemento capaz de suministrar aire 17. En concreto, en el fondo del depósito 15 se sitúa al menos un elemento difusor de aire 16, que proporciona oxígeno y como se explica más adelante, contribuye a airear, mezclar y homogeneizar el fluido que se desea tratar. Preferentemente se utiliza una pluralidad de elementos difusores 16.

Además, el depósito 15 tiene un conducto de acceso para el fluido entrante 18 y un conducto de desalojo para el fluido saliente 19. El fluido a tratar 14 se introduce de manera continua o discontinua en el reactor a través de un conducto de entrada 18, de forma que la dirección del flujo sea perpendicular a la dirección longitudinal de los elementos 11 21 31 41 (guías conductoras de luz, lámparas...).

El tanque o depósito 15 puede tener uno o más módulos 112 212. En el caso de que haya una pluralidad de módulos 112 212, éstos pueden estar dispuestos o bien en horizontal (es decir, que haya varios módulos pero que entre el fondo del depósito

15 y la superficie del mismo solo haya un módulo), o bien en vertical (es decir, que haya varios módulos, todos ellos en la misma vertical entre el fondo del depósito 15 y la superficie del mismo), o bien tanto en horizontal como vertical.

5 Los elementos radiantes de luz 11 emiten la radiación (que es radiación ultravioleta en el caso de que el catalizador sea  $\text{TiO}_2$ , ya que la radiación ultravioleta es la que es capaz de excitar a dicho catalizador) que en el caso de guías conductoras es introducida mediante una fuente, por ejemplo LEDs, y se propaga a lo largo de las mismas mediante una sucesión de reflexiones que se producen al impactar el haz  
10 ultravioleta con la interfase guía-catalizador. En cada uno de estos impactos, parte de la radiación es refractada, activando el catalizador que se encuentra recubriendo a la guía de luz. En el caso de que los elementos radiantes de luz 11 sean lámparas, éstas emiten radiación ultravioleta (UV) en el caso de que el catalizador sea  $\text{TiO}_2$ .

15 En relación con las figuras 3 y 4 se describen en planta posibles disposiciones de los elementos radiantes de luz 11 21 31 41 en el módulo. Estos elementos 11 21 31 41 (guías o lámparas) se pueden disponer paralelos entre sí o formando estructuras tridimensionales similares a “redes o mallas”.

20 En la figura 3, se observan N elementos 31 (guías (por ejemplo varillas o núcleos de fibra óptica) o lámparas), de los cuales hay: N/2 elementos (línea continua) paralelos entre sí situados en un mismo plano, siempre perpendiculares al flujo de burbujas y otros N/2 elementos (línea discontinua) situados en otro plano, paralelos entre sí y respecto a los del plano anterior pero desplazados  
25 horizontalmente respecto a dicho plano. Los elementos radiantes se encuentran soportados por las estructuras laterales 33. La configuración de la figura 3 esquematiza la vista en planta del módulo 212 de la figura 2.

30 En la figura 4, se observan N elementos 41 (guías (varillas o núcleos de fibra óptica) o lámparas) distribuidos en 4 planos paralelos entre sí, estando los elementos dispuestos en sentido perpendicular entre planos contiguos. Los elementos radiantes

41 se encuentran soportados por las estructuras laterales 43. Además cada plano se encuentra desplazado horizontalmente con respecto al plano anterior que contiene los elementos en el mismo sentido. Dicho con otras palabras, hay: N/4 elementos paralelos entre sí en un mismo plano horizontal, otros N/4 elementos en sentido perpendicular a los del plano anterior en un mismo plano paralelo al anterior, otros N/4 elementos paralelos entre sí y a los del primer plano en un mismo plano paralelo a este pero desplazado horizontalmente y otros N/4 elementos paralelos entre sí y a los del segundo plano en un mismo plano paralelo a este pero desplazado horizontalmente. Esta configuración es la que, vista en planta, da la impresión visual de formar “redes o mallas” (que en realidad no son tales porque no hay coincidencia planar entre elementos dispuestos en perpendicular o formando otro ángulo).

Como alternativa a los ejemplos de las figuras 3 y 4, se pueden implementar otras variantes: Por ejemplo, como alternativa al ejemplo de la figura 4, los elementos que en la figura 4 están dispuestos en sentido perpendicular entre planos contiguos pueden estar dispuestos formando un determinado ángulo diferente de 90°. En otras posibles alternativas, pueden incluirse planos de elementos dispuestos tanto perpendicular como formando un ángulo diferente de 90°, bien en planos contiguos o en planos no contiguos.

Como ya se ha indicado, estas configuraciones obligan a las burbujas emitidas por los elementos difusores 16 a hacer un recorrido laberíntico al pasar entre los elementos radiantes de luz. Esta turbulencia contribuye a disminuir la capa límite: la reacción luz-catalizador se produce en la superficie de los elementos radiantes de luz. Para que esa reacción sea lo más eficiente posible, ha de existir una continua renovación de la capa de líquido inmediata a la superficie de catalizador, lo que se llama “capa límite”. La renovación de esta capa límite se consigue al aumentar la turbulencia del fluido en el tanque, lo que suele implicar un alto coste económico. El efecto equivalente se consigue mediante la citada configuración del soporte del catalizador, que obliga a las burbujas a describir un recorrido laberíntico, lo que aumenta turbulencia. Por otra parte, el choque de las burbujas con la superficie de

catalizador comprime la citada capa límite líquido-catalizador, lo que mejora la transferencia de masa.

Otro aspecto importante en el diseño y configuración del tanque y módulos con elementos radiantes de luz es la relación entre la distancia de separación entre elementos y el tamaño de las burbujas emitidas por los difusores. Si el diámetro de las burbujas es muy pequeño en relación a la separación entre los elementos, éstas circulan sin encontrar apenas obstáculos que desvíen su dirección, es decir, no describen un recorrido laberíntico. El tamaño de las burbujas ha de ser tal que su recorrido ascendente a través del fluido a tratar sea obstaculizado por los elementos radiantes portantes del catalizador, de modo que tras el choque sean desviadas generando un flujo turbulento en el interior del fotorreactor.

Las ventajas que presenta este reactor son:

-El volumen por unidad de superficie ocupado por el soporte es pequeño en comparación con otros tipos de soporte como esferas, camisas de tubos fluorescentes convencionales, etc.

-Las partículas de agua y de contaminante y las burbujas de aire describen un recorrido laberíntico entre las mallas de elementos radiantes de luz, lo que mejora la transferencia de masa.

-La presencia de las burbujas resulta doblemente ventajosa en el desarrollo del proceso de fotocatalisis, ya que además de inyectar el oxígeno necesario como aceptor de electrones, mejora el contacto entre las partículas de contaminante y el catalizador, al impactar estas burbujas contra el elemento en el que se encuentra dicho compuesto catalizador. En cada impacto, la capa límite entre el catalizador y el líquido que contiene las partículas de contaminante se comprime, resultando en un mejor contacto contaminante-catalizador.

Esas ventajas se obtienen mediante el fotorreactor de la invención, que como ha podido apreciarse, mejora a los descritos en el estado de la técnica. De estos, ninguno incluye depósitos para líquidos contaminados con elementos horizontales y difusores que inyecten burbujas de forma perpendicular. Incluso alguna propuesta anterior incluye elementos verticales, lo cual provoca el efecto contrario al que se obtiene con el fotorreactor de la invención: Mientras que el objetivo de la presente invención es que cada burbuja choque con los elementos radiantes de luz, el citado fotorreactor convencional provoca el rápido desalojo las burbujas hacia la superficie del tanque. Además, ninguna de las propuestas conocidas plantea una configuración especial del orden de esos elementos radiantes o irradiantes de luz.

A continuación se proporciona un ejemplo concreto de implementación del fotorreactor descrito en este texto, el cual no pretende ser limitativo de su alcance.

Se describe un ejemplo de realización de una planta piloto del proceso descrito, en el cual el soporte está constituido por hebras de núcleo de fibra óptica, las cuales se recubren con una película del catalizador  $\text{TiO}_2$  mediante el método *dip coating*. Dicho método consiste en la inmersión del soporte en una dispersión que contiene las nanopartículas de dióxido de titanio y su posterior extracción a una velocidad constante. Dichas hebras de núcleo de fibra óptica se encuentran situadas en planos horizontales y paralelos con respecto a la línea de agua, dispuestas también en dirección paralela a las hebras de los planos contiguos. Cada plano se encuentra desplazado horizontalmente respecto al anterior, de modo que las hebras de un plano no se sitúan exactamente encima o debajo de una hebra de un plano contiguo. La vista del perfil del módulo muestra una disposición al tresbolillo de las hebras.

Las características físicas de las hebras de núcleo de fibra óptica son las siguientes:

- Material: sílice ( $\text{SiO}_2$ )
- Diámetro: 1 mm

- Longitud: 400 mm

Los extremos de las hebras de fibra óptica se encuentran fijados a unas estructuras laterales rígidas. Estas estructuras contienen a su vez las fuentes de iluminación consistentes en dispositivos LEDs con un espectro de emisión de 370 a 380 nm. La función de dichos dispositivos es aportar la radiación necesaria que, tras ser conducida por el interior de la fibra óptica, activa el catalizador. El conjunto de estos elementos conforma el módulo, que es extraíble del tanque de reacción. Las dimensiones del módulo son 400\*400\*200 mm, con 200 hebras de núcleo de fibra óptica dispuestas en 10 planos paralelos que contienen 20 hebras cada uno. Cada plano horizontal dista 10 mm del plano contiguo, medido en dirección perpendicular al mismo. Cada plano está desplazado horizontalmente con respecto al plano anterior, de forma que la vista del perfil muestra una disposición al tresbolillo.

Este módulo se introduce en un tanque de reacción de dimensiones 460\*530\*260 mm, el cual cuenta con un conducto de entrada del agua a tratar y un conducto de desalojo del agua tratada. En el fondo del reactor se disponen los elementos difusores (tubos perforados) que inyectan el aire en forma de burbuja gruesa (4 mm). El sistema de aireación cuenta con un compresor, un rotámetro y tubos perforados distribuidos de forma homogénea en toda la planta del tanque. El caudal aportado fue de 4,5 L/min.

El prototipo propuesto puede ser operado mediante alimentación continua o secuencial (batch).

## REIVINDICACIONES

1. Un fotorreactor para tratamiento de aguas contaminadas que comprende:

-un depósito (15) que a su vez comprende:

5

- un volumen de agua contaminada (14);

-un conducto de entrada (18) y otro de salida (19);

-al menos un elemento difusor de aire (16) situado en el fondo del depósito (15);

10

-al menos un módulo (112, 212) situado en el interior del depósito (15), que comprende unas estructuras (13, 23, 33, 43) que a su vez soportan a una pluralidad de elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) en contacto con dicho volumen de agua contaminada (14), donde dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) están recubiertos de un catalizador configurado para activarse al impactar con el mismo la radiación luminosa radiada por dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41),

15

estando el fotorreactor caracterizado por que dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) están dispuestos en planos paralelos horizontales con respecto a la línea de agua, y dicho al menos un elemento difusor de aire (16) está configurado para introducir burbujas de aire en dirección perpendicular a dichos planos horizontales, de forma que dichas burbujas de aire deben hacer un recorrido laberíntico al pasar entre los elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41), generando así turbulencia en dicho volumen de agua contaminada (14) y favoreciendo el contacto entre contaminante y catalizador.

20  
25

2. El fotorreactor de la reivindicación 1, donde dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) son guías conductoras de luz.

3. El fotorreactor de la reivindicación 2, donde dichas guías conductoras de luz son núcleos de fibra óptica.

5 4. El fotorreactor de la reivindicación 2, donde dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) son varillas huecas.

5. El fotorreactor de la reivindicación 2, donde dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) son varillas macizas.

10 6. El fotorreactor de cualquiera de las reivindicaciones 2-5, donde dichas guías conductoras de luz se alimentan a través de una pluralidad de fuentes de luz (12, 22).

15 7. El fotorreactor de la reivindicación 6, donde dicha pluralidad de fuentes de luz (12, 22) se sitúa en el interior del fotorreactor, en al menos uno de los laterales de dichas estructuras (13, 23, 33, 43) para soportar dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41).

20 8. El fotorreactor de la reivindicación 6, donde dicha pluralidad de fuentes de luz (12, 22) se sitúa en el exterior del fotorreactor, transmitiéndose la luz emitida hacia las guías conductoras de luz a través de fibra óptica.

9. El fotorreactor de la reivindicación 6, donde dicha pluralidad de fuentes de luz (12, 22) están situadas en al menos dos laterales de dichas estructuras (13, 23, 33, 43) para soportar dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41).

10. El fotorreactor de la reivindicación 1, donde dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) son lámparas de descarga.

5 11. El fotorreactor de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un único módulo (112, 212) situado en el interior del depósito (15), que ocupa toda la planta del mismo, comprendiendo el fotorreactor medios para hacer circular verticalmente el agua, bien en sentido ascendente o descendente.

10 12. El fotorreactor de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador utilizado es  $\text{TiO}_2$  y la luz emitida por dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) es radiación ultravioleta.

15 13. El fotorreactor de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada uno de dichos planos paralelos horizontales con respecto a la línea de agua en los que están dispuestos dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) está desplazado horizontalmente con respecto a los planos inmediatos superior e inferior.

20 14. El fotorreactor de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) de cada uno de dichos planos paralelos horizontales con respecto a la línea de agua en los que están dispuestos dichos elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) están dispuestos en sentido perpendicular con respecto a los elementos radiantes de luz (11, 21, 31, 41) de planos contiguos.

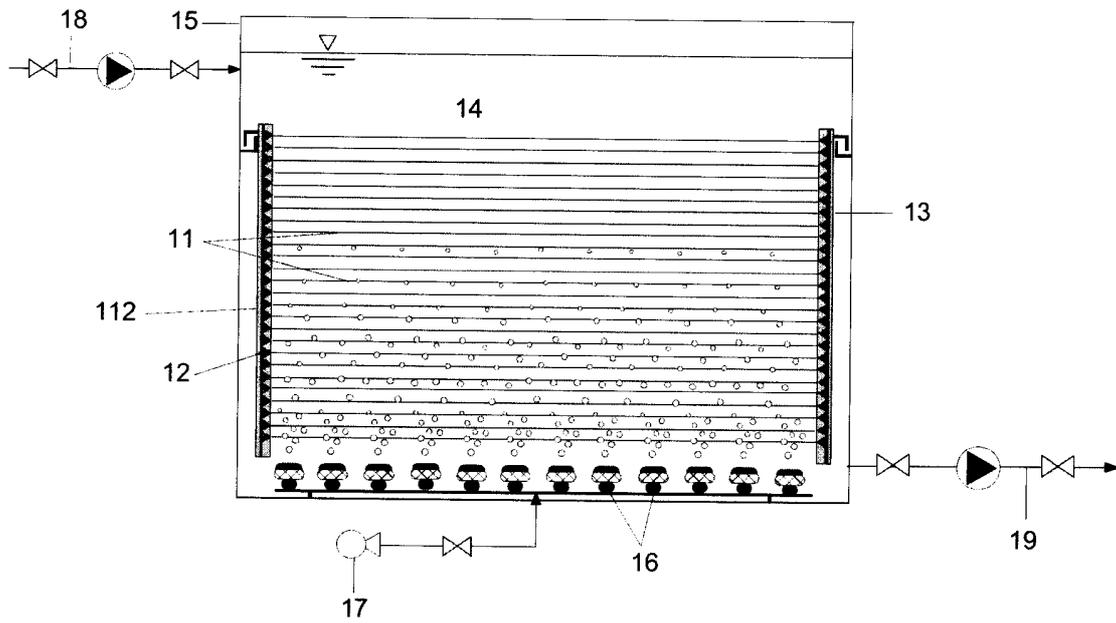


FIGURA 1

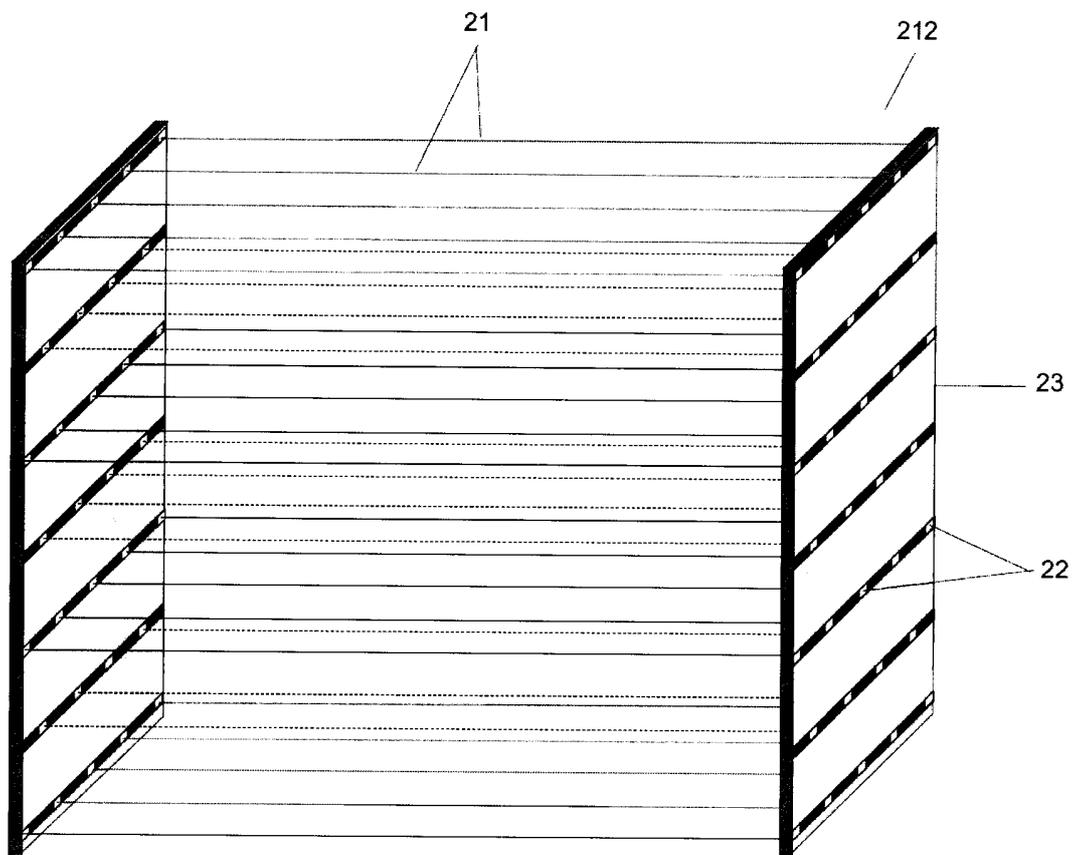


FIGURA 2

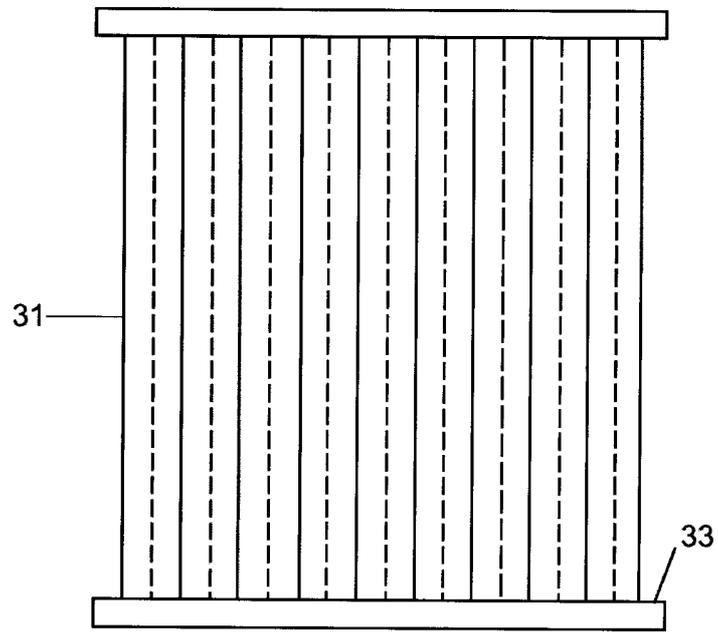


FIGURA 3

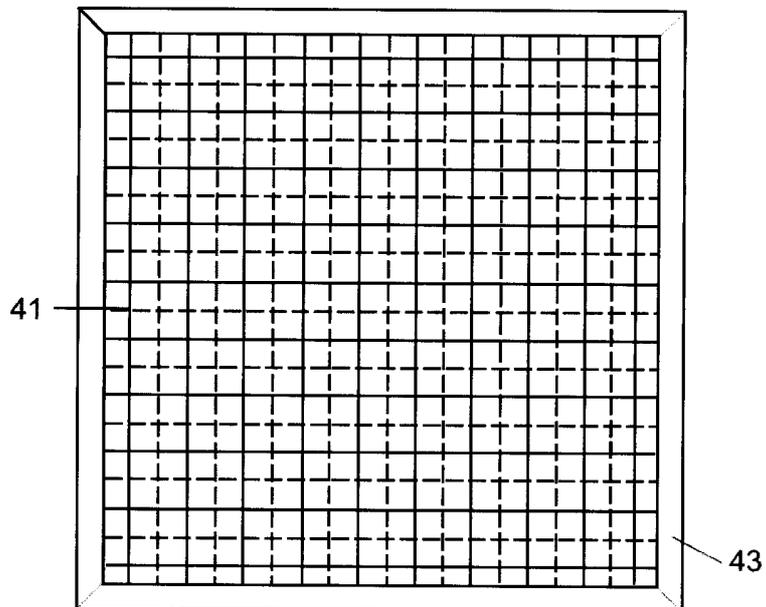


FIGURA 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/000139

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**B01J19/12** (2006.01)

**C02F1/32** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**B01J, C02F**

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

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

**EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, XPESP, NPL**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008014558 A1 (VIVA BLU PTY LTD) 07.02.2008, page 22, line 32 - page 24, line 10; figures 4 , 6	1-14
A	WO 9737936 A1 (RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN) 16.10.1997, page 7, lines 20 - 36; page 21, lines 5 - 20; page 23, line 25 - page 24, line 37; figures 1,4	1-14
A	EP 1870379 A1 (GLOBAL ENGINEERING AND TRADE S) 26.12.2007, example 2, figure 4	1-14
A	US 2010209294 A1 (OWEN ET AL.) 19.08.2010, figure 6, paragraphs [58], [62],[74]	1-14
A	EP 1946781 A1 (SOLAR CITY LTD) 23.07.2008, figures 15 ,19. paragraphs[36 - 59]	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
**19/09/2012**

Date of mailing of the international search report  
**(08/10/2012)**

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer  
A. Rua Aguete

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498518

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/000139

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8196898 A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES ) 06.08.1996, (abstract) [on line] Abstract of the DataBase WPI. Retrieved from EPOQUE	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/000139

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2008014558 A	07.02.2008	TW200817086 A	16.04.2008
----- WO9737936 A	----- 16.10.1997	----- AU2309097 A	----- 29.10.1997
----- EP1870379 A	----- 26.12.2007	----- NONE	-----
----- US2010209294 A	----- 19.08.2010	----- WO2008156813 A US2010255458 A	----- 24.12.2008 07.10.2010
----- EP1946781 A	----- 23.07.2008	----- CN1762838 A CN100402440 C CN2816018 CN1843953 A CN100447095 C CN2845805 WO2007022709 A CN2875435 CN2899796 HK1102892 A HK1103327 A HK1091193 A US2010150793 A US7972564 B	----- 26.04.2006 16.07.2008 13.09.2006 11.10.2006 31.12.2008 13.12.2006 01.03.2007 07.03.2007 16.05.2007 07.12.2007 21.12.2007 03.07.2009 17.06.2010 05.07.2011
----- JP8196898 A	----- 06.08.1996	----- NONE	-----

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/000139

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J19/12** (2006.01)

**C02F1/32** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

**B01J, C02F**

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

**EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, XPESP, NPL**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2008014558 A1 (VIVA BLU PTY LTD) 07.02.2008, página 22, línea 32 - página 24, línea 10; figuras 4 , 6	1-14
A	WO 9737936 A1 (RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN) 16.10.1997, página 7, líneas 20 - 36; página 21, líneas 5 - 20; página 23, línea 25 - página 24, línea 37; figuras 1,4	1-14
A	EP 1870379 A1 (GLOBAL ENGINEERING AND TRADE S) 26.12.2007, ejemplo 2, figura 4	1-14
A	US 2010209294 A1 (OWEN ET AL.) 19.08.2010, figura 6, párrafos [58], [62],[74]	1-14
A	EP 1946781 A1 (SOLAR CITY LTD) 23.07.2008, figuras 15 ,19. párrafos[36 - 59]	1-14

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
**19/09/2012**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**08 de octubre de 2012 (08/10/2012)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
A. Rua Aguete  
  
Nº de teléfono 91 3498518

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2012/000139

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	JP 8196898 A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES ) 06.08.1996, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-14

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/000139

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2008014558 A	07.02.2008	TW200817086 A	16.04.2008
-----	-----	-----	-----
WO9737936 A	16.10.1997	AU2309097 A	29.10.1997
-----	-----	-----	-----
EP1870379 A	26.12.2007	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
US2010209294 A	19.08.2010	WO2008156813 A US2010255458 A	24.12.2008 07.10.2010
-----	-----	-----	-----
EP1946781 A	23.07.2008	CN1762838 A CN100402440 C CN2816018 CN1843953 A CN100447095 C CN2845805 WO2007022709 A CN2875435 CN2899796 HK1102892 A HK1103327 A HK1091193 A US2010150793 A US7972564 B	26.04.2006 16.07.2008 13.09.2006 11.10.2006 31.12.2008 13.12.2006 01.03.2007 07.03.2007 16.05.2007 07.12.2007 21.12.2007 03.07.2009 17.06.2010 05.07.2011
-----	-----	-----	-----
JP8196898 A	06.08.1996	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----