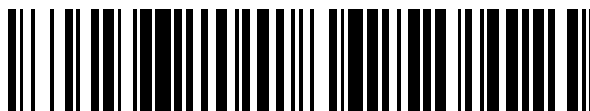


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 664**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/00** (2006.01)

**B01D 53/32** (2006.01)

**B01D 53/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2006 E 06808022 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 1945330**

54 Título: **Tratamiento combinado de efluentes gaseosos mediante plasma frío y fotocátalisis**

30 Prioridad:

**07.11.2005 FR 0553358**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.02.2015**

73 Titular/es:

**AHLSTROM CORPORATION (20.0%)**  
**Salmisaarenaukio 1**  
**00180 Helsinki , FI;**  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE (20.0%);**  
**UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**  
**(20.0%);**  
**ECOLE POLYTECHNIQUE (20.0%) y**  
**COMPAGNIE INDUSTRIELLE D'APPLICATIONS**  
**THERMIQUES C.I.A.T. (20.0%)**

72 Inventor/es:

**THEVENET, FRÉDÉRIC;**  
**PUZENAT, ERIC;**  
**GUILLARD, CHANTAL;**  
**DUSSAUD, JOSEPH;**  
**CLAVEL, ROLAND;**  
**RUTMAN, EMMANUEL;**  
**HERRMANN, JEAN-MARIE;**  
**ROUSSEAU, ANTOINE y**  
**GUAITELLA, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 529 664 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

Tratamiento combinado de efluentes gaseosos mediante plasma frío y fotocatalisis.

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo que permiten el tratamiento eficaz de efluentes gaseosos, en particular de compuestos orgánicos volátiles (COV), combinando las técnicas de plasma frío y fotocatalisis.
- 10 **[0002]** La invención se puede usar en un gran número de aplicaciones, en particular en la industria química, la industria agrícola y alimentaria, la industria petroquímica, la purificación de agua, la destrucción de olores y en talleres de pintura, por razones de eficacia, económicas y medioambientales.
- 15 **[0003]** El plasma frío y la fotocatalisis son dos tecnologías conocidas en sí mismas y que se pueden aplicar en la industria.
- [0004]** La fotocatalisis es un procedimiento químico que involucra un agente fotocatalítico, es decir, un denominado fotocatalizador, que es capaz de destruir diversos contaminantes orgánicos presentes en el aire o el agua mediante una reacción provocada por excitación fotónica UV.
- 20 **[0005]** Esquemáticamente, la reacción fotocatalítica se inicia activando un sólido semiconductor mediante radiación UV a una longitud de onda inferior a 380 nanómetros, lo que provoca cambios electrónicos en el semiconductor y conduce, en presencia de aire o agua, a la creación de radicales de oxígeno en la superficie del semiconductor. Estos radicales atacan los compuestos orgánicos adsorbidos al semiconductor y, mediante una sucesión de reacciones químicas que implican el oxígeno del aire o del agua, degradan los compuestos orgánicos hasta que el carbono de las cadenas carbonadas se haya transformado por completo en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).
- 25 **[0006]** La reacción fotocatalítica es capaz de destruir, mediante el procedimiento antes descrito, un gran número de contaminantes del aire, en particular NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, O<sub>3</sub>, alquenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> clorados o no clorados, clorometano, isooctano, benceno, tolueno, xilenos, isopropilbenceno, alcoholes alifáticos saturados o insaturados, metilmercaptano, clorofenoles, nitrofenoles, éter metilertiobutílico, dimetoximetano, aldehídos C1-C4, acetona, ácido fórmico, ácido acético, ácido 2-metilpropanoico, cloruro de dicloroacetilo, dimetilformamida, trimetilformamida, acetonitrilo y piridina.
- 30 **[0007]** En la práctica se usa como fotocatalizador dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) activado por luz UV. Esta radiación UV conduce en la superficie del fotocatalizador a la formación de radicales hidroxilo OH<sup>-</sup> y radicales de superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> capaces de atacar los compuestos orgánicos adsorbidos al TiO<sub>2</sub> y de degradarlos hasta la completa mineralización de la materia orgánica.
- 35 **[0008]** No obstante, es posible aplicar otros agentes fotocatalíticos como, por ejemplo, los seleccionados del grupo de los óxidos metálicos, óxidos alcalinotérreos, óxidos de actínidos y óxidos de tierras raras.
- [0009]** El uso de la fotocatalisis para el tratamiento de efluentes gaseosos se describe, por ejemplo, en el documento WO 00/72945.
- 45 **[0010]** Sin embargo, las principales limitaciones de la fotocatalisis residen en el hecho de que, por una parte, el rendimiento fotónico de esta reacción es relativamente bajo y, por otra, ciertos compuestos, en particular los compuestos fluorados, no se pueden descomponer mediante esta reacción.
- 50 **[0011]** El principio del plasma frío consiste en generar, mediante un pulso de corriente, compuestos químicos primarios altamente reactivos (radicales, iones, especies excitadas), así como fotones ultravioletas y visibles. Por lo tanto, se ha propuesto usar plasma, y en especial la muy alta energía de los electrones así generados, para romper los enlaces o anillos de las moléculas en el tratamiento de los efluentes gaseosos.
- [0012]** En la práctica, el plasma frío a presión atmosférica se obtiene aplicando un pulso de alto voltaje entre dos electrodos con el fin de ionizar el gas situado entre los dos electrodos, evitando al mismo tiempo el paso al arco eléctrico. Para evitar el desarrollo de un arco eléctrico la técnica anterior recomienda colocar entre los dos electrodos una o dos barreras dieléctricas compuestas por un material aislante.
- [0013]** En una realización particular, se aplica una descarga de barrera dieléctrica (DBD) compuesta por

microfilamentos de plasma ("hilo") que se establecen tras la propagación en un espacio interelectrodo de una carga eléctrica denominada hilo. Su duración es muy corta, del orden de varias docenas de nanosegundos. Cada microfilamento es un canal cilíndrico estrecho (radio de 50 a 100  $\mu\text{m}$ ). El intercambio de energía entre electrones acelerados y moléculas se produce principalmente en el hilo. Los electrones energéticos (varios eV) excitan las moléculas y, por tanto, transforman una parte de su energía cinética en energía almacenada en los compuestos químicos excitados y los radicales libres.

5 **[0014]** El uso de la tecnología del plasma frío, en particular en combinación con DBD, se ha descrito ya para destruir moléculas de tipo COV.

10

**[0015]** Además, la técnica anterior menciona la mejora que se obtiene en el tratamiento de los COV empleando plasma frío a presión atmosférica en presencia de un sólido de tipo  $\text{TiO}_2$  o  $\text{MnO}_2$ , asimilado entonces a un catalizador heterogéneo (Futamara y col., Catalysis Today 89 (2004) 89-95).

15 **[0016]** Estas dos tecnologías conocidas, es decir la fotocatalisis y el plasma frío, se han usado ya en combinación.

**[0017]** El documento EP-A2-1086740 describe un procedimiento para el tratamiento de sustancias nocivas contenidas en gas de desecho y un aparato para realizar el procedimiento. El problema comentado en el documento EP se refiere al tratamiento de sustancias nocivas usando materiales tales como  $\text{TiO}_2$  como agentes fotocatalíticos, que necesitan ser excitados con radiación ultravioleta. El problema real comentado en la publicación EP reside en que la aplicación de la fotocatalisis, que requiere radiación UV, está limitada al uso exterior, como rejillas de carga, superficies de carga y paredes exteriores de edificios. Por lo tanto, la fotocatalisis no se puede usar para purgar los gases de desecho emitidos por incineradoras urbanas y plantas industriales de tratamiento de desechos. Como solución al problema el documento EP sugiere que se puede mejorar la eficacia del tratamiento excitando un material fotocatalítico con radiación ultravioleta emitida por el plasma de descarga.

**[0018]** El documento WO-A1-00/71867 describe un sistema más o menos similar para la purificación de gases de escape; y, más concretamente, para la purificación de gases de escape de un motor de combustión interna de un vehículo usando metales preciosos como catalizadores activos a altas temperaturas. El sistema de purificación comprende un reactor que incluye un soporte en forma de panel con una pluralidad de células de soporte, presentando cada una de ellas una capa fotocatalítica aplicada sobre una superficie de pared de cada una de las células de soporte, y un medio generador de plasma con una pluralidad de células de electrodo que está montado en un extremo interior y un extremo exterior del soporte en forma de panel. La capa fotocatalítica se activa mediante la radiación ultravioleta emitida por el plasma de descarga.

35

**[0019]** Dados los problemas de eficacia, económicos y medioambientales antes mencionados existe una demanda creciente de soluciones técnicas que permitan mejorar el proceso de eliminación de los compuestos orgánicos presentes en los efluentes gaseosos de cualquier origen. Sin embargo, los experimentos realizados muestran que la disposición de superficies fotocatalíticas en un reactor y la activación del fotocatalizador mediante radiación UV procedente del plasma no son lo suficientemente eficaces para la aplicación industrial, pues el efecto de la radiación UV emitida por el plasma parece ser mínimo.

**[0020]** De acuerdo con la presente invención se propone el tratamiento combinado con plasma frío y fotocatalisis con una fuente adicional de radiación UV. Sucede que estas dos tecnologías son perfectamente complementarias y compatibles: el plasma permite destruir los compuestos orgánicos, incluidos los halógenos, generando ozono; la fotocatalisis, activada por su propia fuente de radiación UV en presencia de ozono, produce una mineralización más rápida de los compuestos orgánicos y la degradación del ozono en el curso del proceso.

**[0021]** De hecho, el solicitante muestra la existencia de un efecto sinérgico cuando estas dos tecnologías se combinan para el tratamiento de efluentes gaseosos.

**[0022]** Más concretamente, el solicitante muestra que el tratamiento con plasma +  $\text{TiO}_2$  + UV (adicional) proporciona mejores resultados en cuanto a la velocidad de degradación y la concentración residual de COV que la fotocatalisis sola, el plasma solo y el tratamiento con plasma + fotocatalisis (UV procedente del plasma). La alta eficacia del tratamiento combinado de la invención permite tratar los efluentes gaseosos a una mayor velocidad de flujo y/o a una mayor concentración.

**[0023]** Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de efluentes gaseosos que consiste en someter dichos efluentes a tratamientos simultáneos con plasma frío y fotocatalisis bajo radiación

ultravioleta (UV) adicional.

**[0024]** Este procedimiento es de un interés obvio en el tratamiento de efluentes gaseosos que contienen compuestos orgánicos volátiles (COV) y disolventes orgánicos notablemente halogenados, generados por 5 numerosas actividades humanas o industriales, tales como la pintura.

**[0025]** La ventaja del procedimiento reivindicado también reside en el hecho de que el procedimiento permite tratar efluentes cuyo intervalo de concentraciones de COV varía entre 1 ppbv y varios miles de ppmv.

10 **[0026]** La combinación de un procedimiento en fase homogénea (plasma) y un procedimiento en fase heterogénea (fotocatálisis) presenta diversas ventajas. La combinación permite:

- concentrar previamente la especie sobre la superficie fotocatalítica y, por lo tanto, fomentar su degradación;

15 - aumentar la degradación de las moléculas con poca afinidad por la superficie fotocatalítica;

- aumentar la degradación de las moléculas con gran afinidad por el fotocatalizador concentrando los compuestos activos en el punto en el que están adsorbidas estas moléculas.

20 **[0027]** Este procedimiento de tratamiento combinado se puede llevar a cabo de diferentes maneras. El tratamiento con plasma frío preferentemente se realiza de forma simultánea (acoplamiento simultáneo) con el tratamiento fotocatalítico, pero también se puede realizar, dependiendo de las sustancias que se hayan de tratar, antes o después (acoplamiento secuencial) del tratamiento fotocatalítico.

25 **[0028]** En el caso del acoplamiento simultáneo el plasma es generado en contacto con el catalizador. La radiación UV adicional procedente de una fuente de UV fomenta la excitación del agente fotocatalítico. Además, el ozono generado por el plasma frío fomenta la separación de los pares electrón-hueco en contacto con el fotocatalizador y aumenta la formación de compuestos activos tales como  $\text{OH}^\cdot$  y  $\text{O}_3^\cdot$ . La contribución de la radiación UV y del ozono acelera, pues, el proceso de mineralización. El acoplamiento simultáneo también presenta la ventaja de regenerar el 30 fotocatalizador evitando su posible contaminación.

**[0029]** En el planteamiento secuencial son posibles tres configuraciones: el plasma se puede colocar corriente arriba o corriente abajo de la fotocatalisis en relación con el flujo gaseoso, o en lugar de ello ambos modos de tratamiento se localizan en el mismo punto pero el tratamiento es secuencial en el tiempo por recirculación. En caso 35 de colocarlo corriente arriba, el plasma se usa entonces para crear radicales que se mineralizan después sobre el fotocatalizador. El ozono formado por el plasma participa en el proceso de mineralización descomponiéndose sobre el fotocatalizador. Su efecto es el de mejorar la fotocatalisis, pues la afinidad electrónica del ozono es aproximadamente 5 veces mayor que la del oxígeno.

40 **[0030]** La combinación secuencial de plasma/fotocatálisis se puede diseñar de tres maneras:

- el dispositivo de plasma (electrodos) se encuentra corriente arriba del dispositivo fotocatalítico (lámpara UV + fotocatalizador) en el conducto.

45 - el dispositivo de plasma (electrodos) se encuentra corriente abajo del dispositivo fotocatalítico (lámpara UV + fotocatalizador) en el conducto.

- los elementos útiles para los dos tratamientos están superpuestos en el conducto pero el tratamiento es secuencial en el tiempo: durante un primer ciclo los efluentes son sometidos al plasma y después, en un ciclo posterior, son 50 sometidos a la fotocatalisis.

**[0031]** En todos los casos, y sin querer vincularse a ninguna teoría, estos resultados ventajosos obtenidos por el solicitante pueden dar lugar a:

55 - una mineralización más rápida debido a la fragmentación de las moléculas mediante los electrones y otras especies activas producidas por el plasma y la reacción de estos fragmentos con las especies  $\text{OH}^\cdot$  y  $\text{O}_2^\cdot$  producidas por la fotocatalisis;

- la iniciación de la rotura del enlace o anillo no degradable por fotocatalisis debido a la energía de los electrones

formados en el plasma; los iones o radicales formados pueden reaccionar entonces con las especies oxidantes creadas por la fotocatalisis, lo que produce la mineralización completa.

**[0032]** Por lo tanto, este procedimiento permite tratar efluentes gaseosos que comprenden una concentración de 5 COV entre 1 ppbv y varios miles de ppmv.

**[0033]** En un segundo aspecto, la invención se refiere a un dispositivo adaptado para la aplicación de un procedimiento de este tipo.

10 **[0034]** Principalmente, un dispositivo de este tipo comprende:

- un conducto que permite el paso de efluentes, compuesto preferentemente de un material que asegure la transmisión de la radiación UV;

15 - dos electrodos opuestos, ventajosamente metálicos, separados por uno o dos dieléctricos. En el caso de que los electrodos estén separados por un solo dieléctrico, uno de los dos electrodos está situado dentro del conducto y en el otro caso los dos electrodos están situados en la superficie exterior del conducto;

- en todas las configuraciones, los electrodos están conectados a un generador que genera una tensión alterna 20 inferior a 50 kV y de 1 a 1000 Hz;

- al menos una lámpara que genera radiación ultravioleta (UV) dirigida hacia el interior del conducto. La lámpara genera ventajosamente una intensidad luminosa del orden de 50 mW/cm<sup>2</sup>;

25 - un fotocatalizador situado dentro del conducto, posiblemente entre los dos electrodos. Ventajosamente se compone de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y está depositado sobre un soporte fibroso que puede ser fibra de vidrio, fibra orgánica natural o sintética o un soporte basado en material no tejido. Preferentemente, el fotocatalizador se deposita sobre el soporte fibroso usando partículas de SiO<sub>2</sub> para formar una capa o recubrimiento que presente preferentemente un gramaje de 5 a 40 g/m<sup>2</sup>. Esta tecnología y todas sus variaciones se describen en detalle en el 30 documento WO99/51345. De forma alternativa, el fotocatalizador se puede depositar sobre un soporte fibroso usando la técnica sol-gel conocida para el experto en la técnica.

**[0035]** La fuente de UV, normalmente al menos una lámpara UV, colocada fuera del conducto se puede sustituir por una fuente de UV situada en el interior del conducto. Un ejemplo de una fuente de radiación UV que se puede 35 insertar dentro o fuera del conducto o reactor es un diodo emisor de luz ultravioleta (LED UV). Otra manera de introducir radiación UV dentro del conducto consiste en el uso de fibras ópticas. El principio básico reside en que las fibras ópticas están dispuestas de tal manera que introduzcan radiación UV en el mejor lugar posible desde el punto de vista del funcionamiento del fotocatalizador. Así, por ejemplo, las fibras ópticas se pueden disponer de manera que formen parte del sustrato fibroso que lleva el fotocatalizador o que terminen en la superficie de la capa 40 fotocatalítica sobre cualquier superficie que recubra.

**[0036]** Cuando el plasma y la fotocatalisis se realizan simultáneamente, es importante que el soporte fibroso recubierto con el fotocatalizador no perturbe el plasma. Ventajosamente, se usan dos configuraciones: en una primera configuración opcional, el soporte fibroso recubierto con el fotocatalizador se dispone perpendicularmente a 45 los electrodos y al flujo de los efluentes gaseosos y se presenta entonces en forma de un soporte permeable o en forma de panales apilados. En una segunda configuración opcional, el soporte fibroso recubierto con el fotocatalizador se dispone en paralelo a los electrodos y en paralelo al flujo de los efluentes gaseosos, y entonces se presenta en forma de una sucesión de capas paralelas unas a otras.

50 **[0037]** La invención y las ventajas resultantes se observan mejor en los dos ejemplos de realizaciones siguientes proporcionados en apoyo de las figuras adjuntas.

**[0038]** La figura 1 representa un diagrama esquemático del acoplamiento simultáneo de plasma frío/fotocatalisis en una geometría de electrodos plano-plano.

55 **[0039]** La figura 2 representa la degradación del compuesto modelo C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> de acuerdo con las condiciones de tratamiento del dispositivo del ejemplo 1 descrito en la figura 1.

**[0040]** La figura 3 representa la comparación entre el tratamiento combinado de la invención y diferentes

tratamientos conocidos en la técnica anterior.

**[0041]** El presente estudio se llevó a cabo con un alquino con un enlace triple carbono-carbono de fórmula  $C_2H_2$ . El estudio ilustra el acoplamiento simultáneo de plasma frío y fotocatalisis en una geometría plana-plana.

5

A) Dispositivo usado:

**[0042]** El reactor 2 usado es un conducto compuesto por vidrio Pyrex cuya parte activa 4, de 8 cm de longitud, presenta una sección rectangular. En los extremos de la parte activa 4 el conducto presenta dos volúmenes tampón 6 de gran tamaño. En lo que a la parte de plasma 5 del dispositivo se refiere, están fijados dos electrodos de cobre 8 de 20  $cm^2$  al exterior del conducto 4. Los electrodos 8 están colocados a una distancia entre sí de 10 mm, incluidos 6 mm de gas y dos veces 2 mm de vidrio Pyrex. Las paredes del vidrio Pyrex del conducto forman las barreras dieléctricas. Se trata de una doble descarga de barrera dieléctrica que se inicia con la ayuda de un generador 10 que genera una tensión sinusoidal ajustable de 30 kV a una frecuencia fija de 50 Hz. En cuanto al fotocatalizador, éste 15 consta de un tejido de fibras de vidrio 12 recubierto con sílice coloidal 14 que asegura la fijación de 20  $g/m^2$  de dióxido de titanio. El medio fotocatalítico está colocado en la parte activa 4 del reactor 2, en el espacio entre los electrodos 8. A una distancia de 8 cm alrededor del reactor están dispuestas simétricamente cuatro lámparas UV 16 de tipo Philips PLL40 con el fin de proporcionar, si fuera necesario, radiación UV adicional al fotocatalizador. La disposición de ensayo comprende además fuentes de gas que se muestran en la esquina superior izquierda del dibujo. En otras palabras, para los propósitos del ensayo, se mezcla acetileno con aire seco para obtener una 20 mezcla gaseosa que presente la concentración deseada de acetileno, después de lo cual la mezcla se lleva hasta el reactor 2. La tubería conectada con el reactor se dispone de tal manera que el reactor pueda funcionar en dos modos. En el modo continuo, la bomba 18 se usa para aspirar la mezcla gaseosa a través del reactor 4 y hasta el cromatógrafo de gases para el análisis, después de lo cual el gas se descarga del sistema. En el modo de 25 recirculación, el dispositivo trabaja de manera similar hasta el cromatógrafo de gases. Sin embargo, una vez pasado el cromatógrafo de gases, la mezcla gaseosa se recircula de vuelta al reactor, de manera que se crea una circulación cerrada.

B) Condiciones de utilización del dispositivo:

30

**[0043]** Los experimentos realizados con la ayuda de este dispositivo en el ejemplo presentado se realizaron en el modo de "recirculación", asegurado mediante una bomba 18. Un flujo de 180 ml/min fluye de forma continua a través del reactor 2 hasta obtenerse la degradación completa del contaminante. La concentración inicial del contaminante elegido es de 3.000 ppm. La destrucción de este contaminante, acetileno, se siguió en cuatro condiciones concretas: 35 acción del fotocatalizador solo activado por radiación UV procedente de lámparas externas; acción del plasma solo sin material fotocatalítico y radiación UV adicional; acción del plasma y del material fotocatalítico sin radiación UV adicional; y, por último, acción del plasma y del material fotocatalítico con radiación UV adicional. Cuando el plasma participa en el proceso, la energía específica del plasma se ajusta a 60 J/l. Los cálculos de la energía específica inyectada se realizan mediante el procedimiento convencional denominado método de Manley. Cuando se usa 40 radiación UV adicional en el proceso, su intensidad media es de 3  $mW/cm^2$  para una longitud de onda de 365 nm.

C) Resultados:

**[0044]** La figura 2 representa la evolución de la concentración de acetileno en el reactor descrito anteriormente en 45 función del tiempo para las cuatro condiciones experimentales antes mencionadas. La comparación de la curva correspondiente a la fotocatalisis sola ( $TiO_2$  + UV externo) con la correspondiente al plasma solo muestra cinéticas muy diferentes que distinguen a los dos procesos. Comparando la curva correspondiente al proceso de plasma solo con la correspondiente al proceso de plasma +  $TiO_2$  se observa una mejora significativa en la eficacia de la destrucción de acetileno. Este fenómeno está asociado, por una parte, a la activación del material fotocatalítico por 50 la radiación UV generada en el medio de plasma y, por otra, al efecto de la superficie porosa introducida en el plasma frío que estabiliza las especies activas y concentra los fragmentos carbonados en la superficie del material activado. Por último, la comparación de las curvas correspondientes al proceso de plasma +  $TiO_2$  + UV externo y al proceso de plasma +  $TiO_2$  muestra que es posible activar el sólido fotocatalítico *in situ* con las lámparas UV externas que proporcionan radiación UV artificial y aumentar de este modo su actividad en la descarga.

55

**[0045]** La figura 3 muestra una serie de experimentos que pretenden ofrecer una comparación más clara entre los diferentes tratamientos. Este ensayo se llevó a cabo haciendo circular, por medio de la bomba 18, un volumen de 1,5 litros de gas cargado de  $C_2H_2$  en el reactor 4 de la fig. 1 durante un periodo de ensayo de 7,5 minutos. Se efectuaron seis experimentos diferentes. Dos experimentos corresponden a procedimientos convencionales, es decir

fotocatálisis sola ( $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ ) que requiere el uso de luz UV artificial externa/adicional; y plasma solo. Los experimentos comparativos fueron los siguientes: plasma junto con un sustrato fibroso recubierto con  $20 \text{ g/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$  y  $20 \text{ g/m}^2$  de  $\text{SiO}_2$  (plasma +  $\text{TiO}_2$ ), plasma junto con un sustrato fibroso recubierto con  $40 \text{ g/m}^2$  de  $\text{SiO}_2$  (plasma +  $\text{SiO}_2$ ), plasma junto con un sustrato fibroso recubierto con  $40 \text{ g/m}^2$  de  $\text{SiO}_2$  con luz UV adicional (plasma +  $\text{SiO}_2 + \text{UV}$ ), plasma junto con un sustrato fibroso recubierto con  $20 \text{ g/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$  y  $20 \text{ g/m}^2$  de  $\text{SiO}_2$  con luz UV (plasma +  $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ ). Cuando se usaba  $\text{TiO}_2$  en combinación con plasma, las partículas de dióxido de titanio que presentaban un diámetro medio de 100 nanómetros eran envueltas por partículas de dióxido de silicio que presentaban un diámetro de 20 nanómetros. Es decir, las partículas de dióxido de silicio actuaban de aglomerantes para unir las partículas de  $\text{TiO}_2$  al sustrato. Al final de cada periodo de ensayo se determinó la concentración de acetileno mediante cromatografía de gases. La tabla de la fig. 3 muestra la cantidad relativa de acetileno que queda al final de cada periodo de ensayo.

**[0046]** Si tomamos los dos tratamientos conocidos, es decir el plasma solo y la fotocatalisis, como punto de partida de la invención, observamos que la tasa de degradación del plasma solo es del 66% y la de la fotocatalisis sola, del 8%. Por tanto, el efecto combinado teórico debería ser  $66 + 8 = 74\%$ . Para estudiar el efecto de la radiación UV creada por el plasma se compara el efecto del plasma junto con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  a  $20 \text{ g/m}^2$  cada uno sin luz UV externa con el plasma junto con  $\text{SiO}_2$  solo a  $40 \text{ g/m}^2$  y el plasma junto con  $\text{SiO}_2$  ( $40 \text{ g/m}^2$ ) y radiación UV externa, donde, en la práctica, no hay ninguna diferencia. Puesto que el  $\text{SiO}_2$  es un simple adsorbente, la radiación UV externa no ejerce ningún efecto sobre su función (se obtiene la misma tasa de degradación del 76% con y sin UV). Sin embargo, el resultado obtenido con el uso de  $\text{TiO}_2$  (de hecho, tanto  $\text{SiO}_2$  como  $\text{TiO}_2$ ) junto con plasma y sin radiación UV adicional es interesante. Ahora que el  $\text{TiO}_2$  es por su naturaleza tanto un fotocatalizador como un adsorbente, deben tenerse en cuenta las superficies específicas de los recubrimientos ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) del sustrato. Puesto que las partículas de  $\text{SiO}_2$  son, como ya se ha comentado anteriormente, mucho más pequeñas que las partículas de  $\text{TiO}_2$ , la superficie específica de las partículas de  $\text{TiO}_2$  es mucho más pequeña. Por tanto, la capacidad del recubrimiento de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  para adsorber impurezas es significativamente menor que la de un recubrimiento que presenta el mismo gramaje y se compone únicamente de  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, la tasa de degradación del 75% que presenta el recubrimiento de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  es sustancialmente la misma que la del recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  puro, que asciende al 76%. La única explicación para esta característica reside en que la radiación UV creada por el plasma es capaz de penetrar en el recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  hasta las partículas de  $\text{TiO}_2$  e iniciar la fotocatalisis que compensa la menor superficie específica de los adsorbentes. Finalmente, el tratamiento combinado con plasma y fotocatalisis proporcionada con radiación UV externa produce una tasa de degradación del 89%. Cuando se compara con la suma teórica calculada aritméticamente del 74% para la tasa de degradación (ya comentada anteriormente), es fácil de apreciar que los tratamientos simultáneos tanto con plasma como con fotocatalisis con radiación UV adicional, que proporcionan una tasa de degradación sorprendentemente mayor, del 89%, añaden efectos sinérgicos que no eran previsibles antes de realizar los experimentos.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo para el tratamiento de efluentes gaseosos, comprendiendo el dispositivo  
5 un conducto (4) que permite el paso de los efluentes;  
dos electrodos metálicos (8) que presentan al menos una barrera dieléctrica en un espacio entre ellos y que están dispuestos conectados al conducto (4), estando los electrodos (8) conectados a un generador (10);  
10 al menos una fuente de radiación ultravioleta (UV) (16); y  
un medio para la introducción de radiación ultravioleta (UV) en dicho espacio entre los electrodos (8); **caracterizándose** el dispositivo **por**  
15 un fotocatalizador depositado sobre un soporte fibroso (12) y situado dentro del conducto (4) en dicho espacio.
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** ambos electrodos (8) están colocados fuera del conducto (4).
- 20 3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el conducto (4) se fabrica de un material que es transparente a la radiación ultravioleta y porque dicho medio para la introducción de radiación UV es al menos una lámpara (16) generadora de radiación ultravioleta (UV) situada fuera pero dirigida hacia el interior del conducto (4).
- 25 4. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho medio para la introducción de radiación UV es al menos un LED UV dispuesto en las proximidades de dicho fotocatalizador.
5. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho medio para la introducción de radiación UV es al menos una fibra óptica capaz de transmitir la radiación UV en las proximidades de dicho  
30 fotocatalizador.
6. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el generador (10) genera una tensión alterna entre 1 Hz y 1.000 Hz y con una tensión máxima de 50 kV.
- 35 7. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la lámpara UV (16) presenta una intensidad luminosa del orden de 50 mW/cm<sup>2</sup>.
8. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el fotocatalizador se selecciona del grupo formado por óxidos metálicos, óxidos alcalinotérreos, óxidos de actínidos y óxidos de tierras  
40 raras.
9. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el fotocatalizador es dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).
- 45 10. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el fotocatalizador se deposita sobre un soporte fibroso (12) usando partículas de SiO<sub>2</sub>, formándose una capa con un gramaje de 5 a 40 g/m<sup>2</sup>.
11. Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el soporte  
50 fibroso (12) se compone de fibras de vidrio, fibras orgánicas naturales o sintéticas o el soporte fibroso es un soporte no tejido.
12. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el soporte fibroso (12) recubierto con un fotocatalizador está dispuesto perpendicularmente a los electrodos (8) y al flujo de los  
55 efluentes gaseosos.
13. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el soporte (12) se presenta en forma de soporte permeable o en forma de panales apilados.



14. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el soporte fibroso (12) recubierto con un agente fotocatalítico está dispuesto en paralelo a los electrodos (8) y en paralelo al flujo de los efluentes gaseosos y porque el soporte se presenta en forma de una sucesión de capas paralelas.
- 5 15. Procedimiento que tiene lugar en un dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para tratar efluentes gaseosos sometiendo dichos efluentes a un tratamiento simultáneo con plasma frío y fotocátalisis bajo radiación ultravioleta (UV) no procedente del plasma en un reactor (2), **caracterizado por** colocar un soporte fibroso (12) recubierto con un fotocatalizador en dicho reactor (2) entre dichos electrodos (8).
- 10 16. Procedimiento para tratar efluentes gaseosos de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** los efluentes gaseosos comprenden compuestos orgánicos volátiles, en particular disolventes orgánicos halogenados.
17. Procedimiento para tratar efluentes gaseosos de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, **caracterizado por**  
15 **porque** el procedimiento permite tratar efluentes gaseosos que comprenden una concentración de COV de 1 ppbv y varios miles de ppmv.
18. Procedimiento para tratar efluentes gaseosos de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por**  
20 disponer una fuente de UV dentro del reactor (2).
19. Procedimiento para tratar efluentes gaseosos de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** la fuente de UV es una lámpara UV o un LED UV.
20. Procedimiento para tratar efluentes gaseosos de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado por**  
25 llevar la radiación UV desde la fuente de UV hasta el interior del reactor (2) por medio de fibras ópticas.

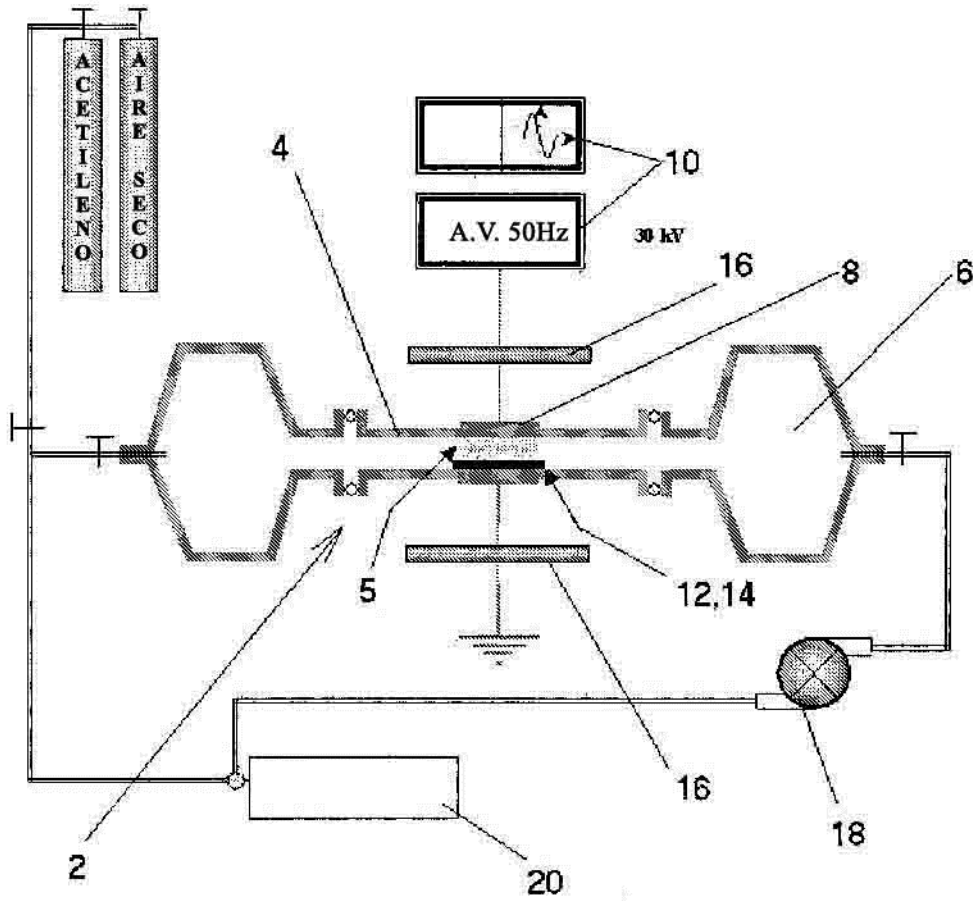


Fig. 1

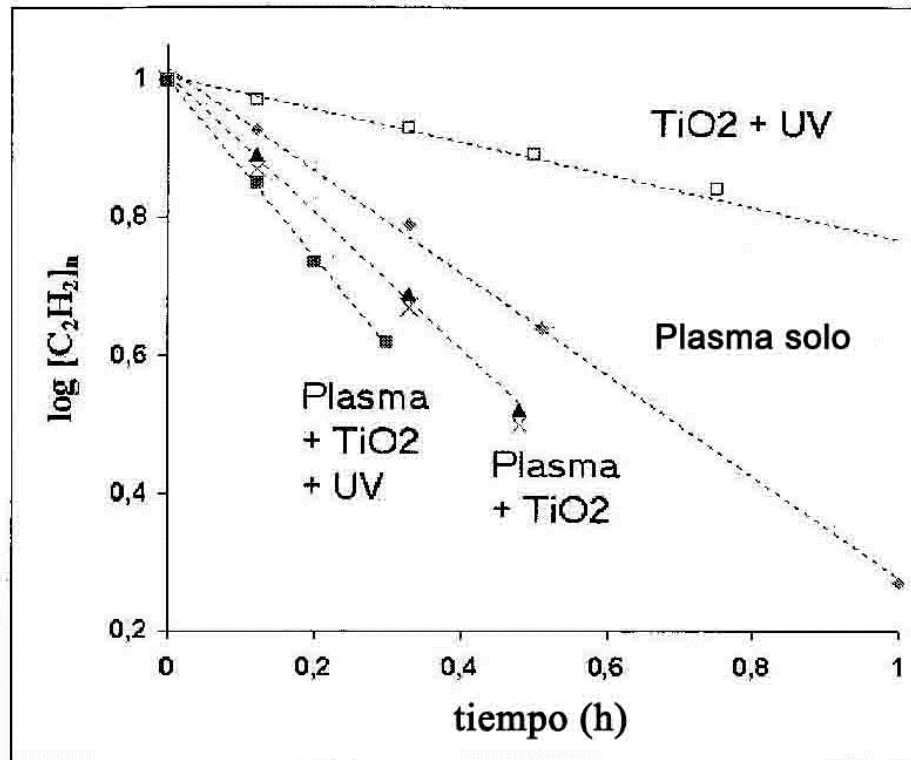


Fig. 2

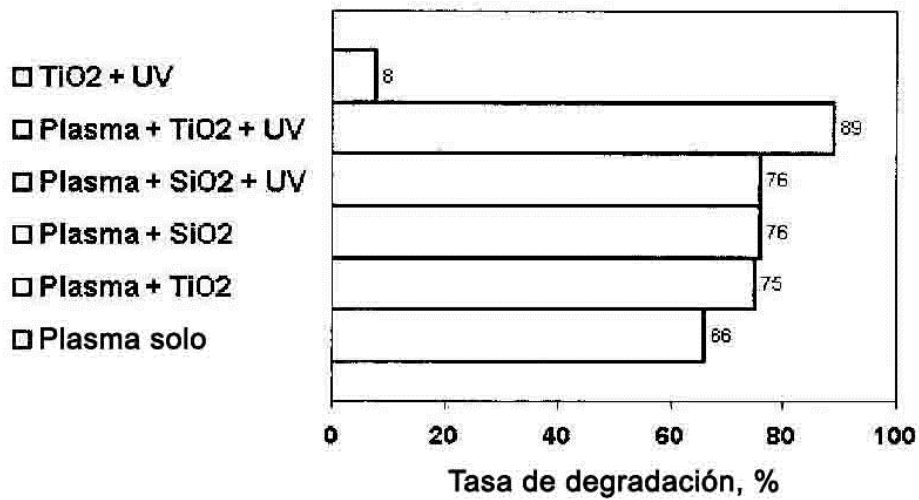


Fig. 3