

ANEXO I: SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS ZEOLÍTICOS SOBRE SUSTRATOS DE SILICIO

- **Estructura MFI**

La silicalita se caracteriza por su gran estabilidad tanto térmica como química. Presenta un sistema tridimensional con dos tipos de canales, unos rectos ($0,56 \times 0,53$ nm) a lo largo de la dirección b $[0,1,0]$, y otros sinusoidales ($0,55 \times 0,51$ nm) en la dirección a $[1,0,0]$. En las zeolitas tipo MFI la dirección de mayor crecimiento es sobre su eje c, perpendicular a la superficie del soporte, debido a que se ve termodinámicamente favorecida.

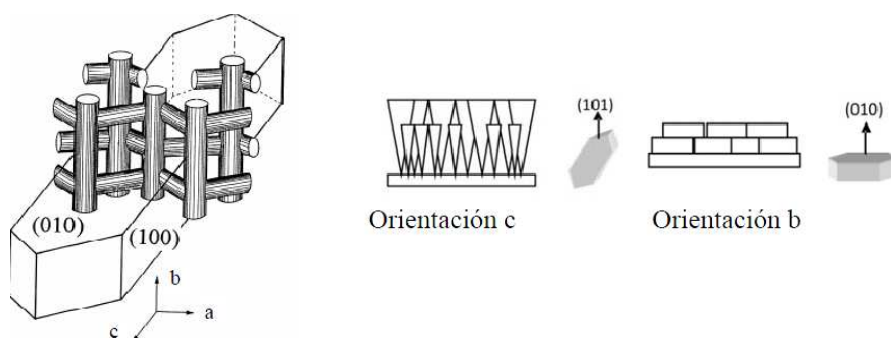


Figura 5.1: Estructura de la silicalita

- **Estructura LTA**

Es la estructura propia de la zeolita A y presenta un pequeño diámetro de poro ($0,41$ nm) a lo largo de los tres ejes, y una baja relación Si/Al, lo que le dota de una gran hidrofiliidad que le hace útil para procesos de tamizado molecular, deshidratación de mezclas y en procesos de intercambio iónico donde reside su principal aplicación industrial.

- **Estructura FAU**

Propia de la zeolita Y, se observa un canal recto de $0,74$ nm orientado en el eje $[1,1,1]$, cruzando a los ejes a, b, c. (1) (3) (5) (11)

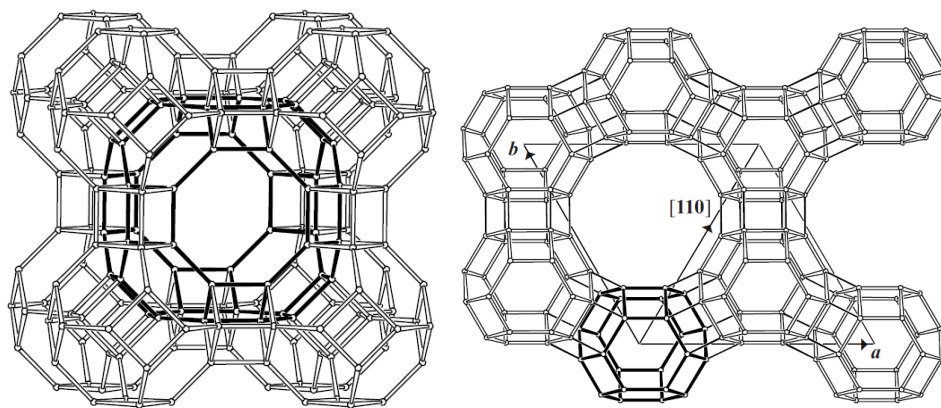


Figura 5.2: Estructuras LTA y FAU

Para la síntesis de zeolitas se define inicialmente los componentes del gel de síntesis que son necesarios: las fuentes tanto de silicio como de aluminio, agentes mineralizantes como es el OH⁻ y, para zeolitas con alto contenido en sílice, moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de la estructura. De esta forma, según la composición de uno u otro se dirige la síntesis hacia un tipo de zeolita u otra. (19)

La relación Si/Al del gel de síntesis influye en la estructura de la zeolita. Es necesario mantener una elevada alcalinidad de la mezcla reaccionante, ya que de esta forma se evita la precipitación en forma de hidróxidos de los silicatos y aluminatos. El ión OH⁻ es un importante agente mineralizante, dado que compleja iones anfóteros como Al y Si, aumentando la velocidad de crecimiento de los cristales y la formación de núcleos de cristalización. En cuanto al agua, constituye el medio idóneo para mantener todas las especies en disolución, además de estabilizar la estructura de la zeolita.

Dos conceptos importantes necesarios para comprender con claridad lo que se describe a continuación son: la nucleación y el crecimiento secundario.

- La **etapa de nucleación** en los procesos de cristalización, es la formación de nuevos núcleos cristalinos a partir de disoluciones sobresaturadas, siendo el núcleo un conjunto de partículas estructurales ordenadamente dispuestas que pueden servir de semilla para el crecimiento del cristal.
- A medida que crecen los núcleos y los reactivos se van consumiendo, la solución se vuelve menos saturada y la nucleación pierde intensidad. Es entonces cuando tiene lugar el **crecimiento de estos núcleos o crecimiento secundario**, cuya velocidad es función de la concentración de nutrientes. El modelo de crecimiento predominante de los cristales

suele ser un proceso de **crecimiento en capas**, es decir, se crean puntos de crecimiento favorables en la cara del cristal y a partir de ese punto crece una nueva capa.

En general, la síntesis de capas de zeolita se puede realizar *“in-situ”*, introduciendo el soporte directamente en el gel con los nutrientes y llevando a cabo la síntesis hidrotermal; o *“ex-situ”*, una vez se han sintetizado y sembrado los soportes con los cristales nanométricos de zeolita, se procede al crecimiento homogéneo secundario de las capas mediante síntesis hidrotermal.

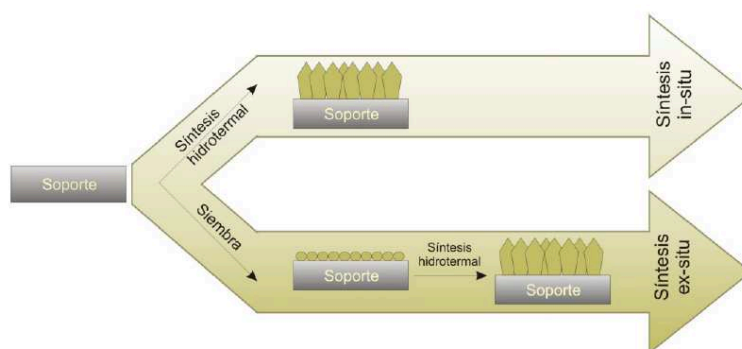


Figura 5.3: Crecimiento in-situ y ex-situ

La **síntesis hidrotermal** es uno de los métodos más usados para el crecimiento de capas de zeolita sobre soportes. Consiste en la inmersión del soporte en un medio acuoso en el que se encuentran los nutrientes disueltos. Dicha mezcla se somete a una temperatura y tiempo de síntesis determinados, obteniendo de este modo la capa deseada. Dado que en ocasiones la temperatura es elevada, se generan altas presiones autógenas. Por tanto, se utilizan autoclaves compuestos por un cuerpo de acero inoxidable y como sistema de seguridad, disponen de un disco de ruptura para aliviar la presión en caso necesario. En el interior se encuentra el vaso de teflón que contiene el gel y donde se introduce el soporte. Es recomendable precalentarlos para evitar perfiles de temperatura en el interior en los instantes iniciales, debido a su masa y conseguir así la temperatura homogénea. (1)

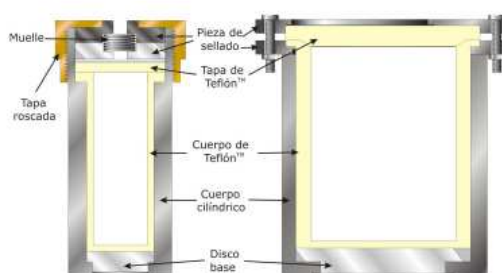


Figura 5.4: Partes de los autoclaves

Los métodos de síntesis suelen ser agresivos para estos soportes debido a la alta temperatura de síntesis y los valores de pH muy básicos del gel. Es por ello que se ha estudiado en diferentes condiciones el ataque sobre el soporte.

En la siguiente tabla se muestran los reactivos empleados para la preparación de los distintos geles de síntesis:

Tabla 5.1: Reactivos utilizados

FUENTE	REACTIVO	ρ (Kg/L)	Comp.	FÓRMULA	MARCA
Fuentes de Si	tetraetilortosilicato (TEOS)	0,933	98%	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	ALDRICH
	Ludox AS-30	1	30%	SiO_2	ALDRICH
	Ludox SM-30	1	30%	SiO_2	ALDRICH
Fuentes de Al	isopropóxido de aluminio	Sólido	98%	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$	ALDRICH
	aluminato de sodio	Sólido	100%	$(\text{NaAlO}_2)_2$	QUIMIVITA
Agente Mineralizante	hidróxido de sodio	Sólido	98%	NaOH	ALDRICH
Agentes Estructurantes	tetrapropilamonio hidróxido (TPAOH)	1	1 M	$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$	ALDRICH
	Tetrametilamonio hidróxido (TMAOH·5H ₂ O)	Sólido	95%	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ALDRICH
	tetrametilamonio hidróxido solución	1,016	25%	$(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$	ALDRICH
Disolvente	Agua Destilada	1	-	H_2O	-

5.1. SÍNTESIS DE CRISTALES DE TAMAÑO NANOMÉTRICO

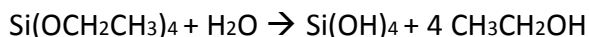
Para la obtención de cristales de zeolita nanométricos, utilizados como núcleos de crecimiento de los diferentes tipos de zeolita, se utilizan los siguientes geles de síntesis con sus correspondientes composiciones molares.

Tabla 5.2: Composiciones para la síntesis de cristales nanométricos

Estructura	Composición	Referencia
MFI	9 TPAOH : 25 SiO_2 : 480 H_2O	(9)
LTA	13.4 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 0.3 Na_2O : 1.8 Al_2O_3 : 11.25 SiO_2 : 700 H_2O	(1)
FAU	0.15 Na_2O : 5.5 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 2.3 Al_2O_3 : 10 SiO_2 : 570 H_2O	(10)

5.1.1. Sil-1 (SILICALITA)

Para la elaboración de cristales de silicalita se toma como base 100 gramos de gel de síntesis. En un vaso de polipropileno a temperatura ambiente se prepara una disolución mezclando 57.45 g de una disolución de TPAOH 1M con 9.36 g de agua destilada. En agitación continua se añade gota a gota la fuente de silicio, 33.19 g de TEOS y se mantiene en agitación durante 24h para asegurar la hidrólisis completa del silicio.



Tras el tiempo de envejecimiento o agitación se introduce el vaso de polipropileno en la estufa a 100°C durante 20h, el aspecto del gel transcurrido este tiempo es de color blanco lechoso. El proceso de cristalización se detiene introduciendo el recipiente en agua fría. Una vez que el gel está frío, se procede a las etapas de lavado de los cristales donde se centrifuga a 10000 rpm durante 30 minutos, se sustituye el sobrenadante con agua destilada y se redispersa durante 10 minutos en el ultrasonidos. Es recomendable guardar los cristales sintetizados en etanol para favorecer su deposición con el método Spin-Coating debido a su volatilidad.

5.1.2. ZEOLITA A

Para la preparación de 100 gramos de zeolita tipo LTA en un vaso de polipropileno a temperatura ambiente, se adicionan 12.78 g de sílice coloidal LUDOX al 30% junto con 11.36 g de agua destilada dejando agitar hasta obtener una mezcla homogénea. Mientras tanto en otro vaso se prepara la segunda disolución que contiene 4.26 g de isopropóxido de aluminio $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$, junto con 28.4 g de hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado TMAOH·5H₂O, 3.4 g de una disolución 1M de NaOH y 39.76 g de agua destilada. La mezcla se agita fuertemente hasta obtener homogeneidad y se adiciona esta segunda disolución sobre la primera manteniendo la agitación durante 48h hasta que se obtiene una disolución clara. A continuación se introduce el vaso de polipropileno en la estufa a 100°C durante 8h. Transcurrido este tiempo, se comienza con las etapas de lavado, centrifugando a 10000 rpm durante 20 minutos, sustituyendo el sobrenadante con agua destilada y redispersando en el ultrasonidos durante 10 minutos. Se repiten las etapas descritas para bajar el pH de la disolución. (2)

5.1.3. ZEOLITA Y

Se preparan 100 gramos de gel para la obtención de cristales de zeolita tipo FAU mezclando 16.29 gr de una disolución de sílice coloidal LUDOX al 30%, 3.90 gr de isopropóxido de aluminio, 8.36 gr de TMAOH·5H₂O, 0.1 gr de NaOH y 71.36 gr de agua destilada, agitando fuertemente hasta obtener una disolución homogénea. A continuación, en un matraz de fondo redondo, se calienta la disolución hasta 100°C mediante un baño de aceite manteniendo la agitación tanto en la disolución como en el baño de aceite, manteniendo así la temperatura homogénea. Además, se prepara el sistema mediante un reflujo para recuperar los vapores. Se mantiene en estas condiciones durante 50h. Transcurrido este tiempo, se procede al lavado, centrifugando a 10000 rpm durante 30 minutos y redispersando en agua destilada, repitiendo todas las etapas tantas veces como sea necesario hasta alcanzar el pH deseado.

5.2. MÉTODOS DE DEPOSICIÓN O SIEMBRA

El objetivo de esta siembra consiste en depositar una fina capa de semillas (cristales de zeolita nanométricos) que sirvan como puntos de crecimiento para las capas intercrecidas. Ya que es un fenómeno íntimamente relacionado con la naturaleza de las cargas eléctricas de los cristales y soporte, hay que tener en cuenta el punto isoeléctrico de ambos. El punto isoeléctrico se describe como el pH en el cual una sustancia es anfótera es decir, tiene carga neta cero.

De esta forma, es posible afirmar que el valor del pH de la disolución coloidal va a ser de vital importancia a la hora de realizar la deposición de los cristales de zeolita sobre el soporte.

En el caso del soporte usado de silicio con capa de nitruro de silicio, la superficie del mismo tiene carácter anfotérico caracterizado por un punto isoeléctrico a pH 5,2. (20)

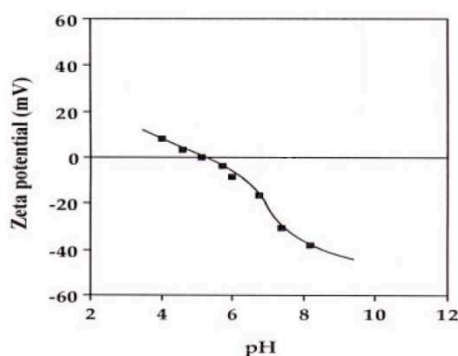


Figura 5.5: Potencial Zeta de Si₃N₄

A continuación se muestra en el siguiente esquema la relación entre las distintas zeolitas y el soporte utilizado según sus puntos isoeléctricos. (2)

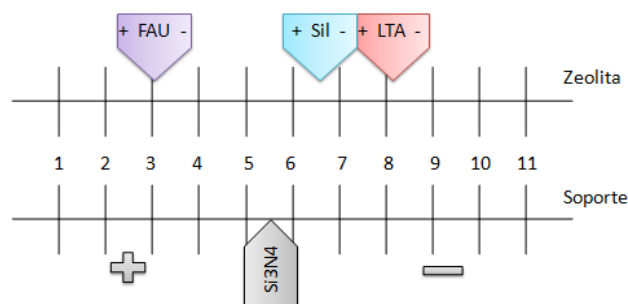


Figura 5.6: puntos isoeléctricos

La idea de este esquema es la siguiente: tomamos por ejemplo la zeolita tipo FAU en el soporte de $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$. Si se trabaja con pH en el intervalo 3 – 5.2, ambos tienen cargas opuestas y su deposición se verá favorecida. Sin embargo, si se trabaja a pH superiores, ambos están cargados negativamente y será necesario el uso de una sustancia que modifique la superficie del soporte y la cargue positivamente, como por ejemplo en este caso, PDDA (disolución de Poli (cloruro de dialildimetilamonio)). Como se ha comentado anteriormente, es necesario trabajar a pH básicos para evitar la precipitación de silicatos y aluminatos en forma de hidróxidos. De esta forma, como se observa en el siguiente esquema, el PDDA modifica la carga de la superficie del soporte de negativa a positiva, favoreciendo la deposición de los cristales de zeolita cargados negativamente. (21)

La composición de la disolución de PDDA es de 1mg/mL de PDDA y 0.5M de NaCl. El soporte se sumerge en dicha disolución homogénea durante 60 minutos. Transcurrido este tiempo, se extrae el soporte y se seca al aire. Una vez seco, se procede a la siembra del mismo.

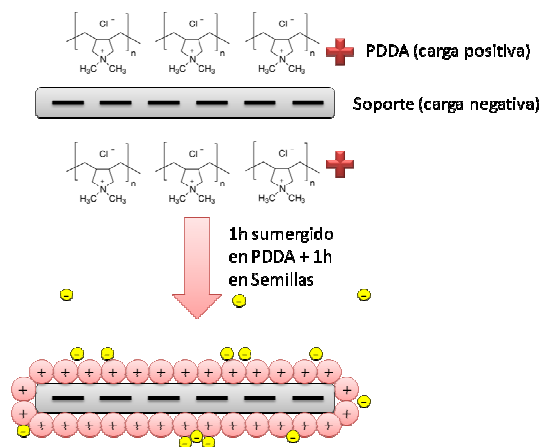


Figura 5.7: Uso del PDDA

De esta forma, en la siguiente tabla se indican los pH de trabajo junto con la necesidad de PDDA, independientemente de las técnicas de deposición utilizadas:

Tabla 5.3: Uso de PDDA

Material	pH	Uso de PDDA
Silicalita	6	No
Zeolita A	9.8	Sí
Zeolita Y	11.4	Sí

En este proyecto en particular se han utilizado: Dip-Coating, Spin-Coating e inmersión.

5.2.1. DIP-COATING

Con este método se consigue depositar cristales discretos en multicapa haciendo uso de una dispersión coloidal estable de cristales de zeolita al 4% en peso. Para la deposición se hace uso de un montaje, que se ilustra en la figura 5.8, donde una bomba peristáltica vacía un depósito de agua en el que se encuentra la dispersión de cristales. El soporte se encuentra estático e inicialmente sumergido en el interior de la disolución coloidal. Conforme avanza el tiempo y se extrae agua del depósito, la dispersión de cristales baja y el soporte se ve expuesto al ambiente.

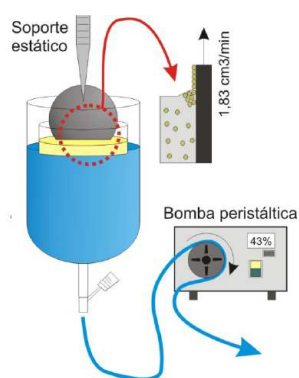


Figura 5.8: Esquema del proceso de deposición por "Dip-Coating"

Para mejorar el procedimiento de sembrado, se sumerge dos veces el soporte en la dispersión. Puesto que este método se basa en las tensiones superficiales en la interfase líquido/soporte, una vez extraído el soporte se repite el procedimiento girando dicho soporte 180°. De esta forma se consigue una siembra más homogénea.

5.2.2. SPIN-COATING

Este método de deposición se basa en la velocidad de giro del soporte. Para ello, se hace uso del “spin-coater”. Gracias a la rotación que el módulo de giro impone al sustrato, la dispersión coloidal de cristales vertida inicialmente queda depositada en una capa fina y homogénea. Como disolvente se suele usar etano debido a su volatilidad.

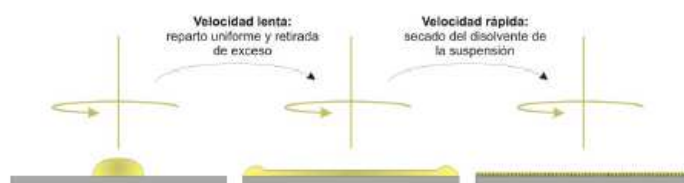


Figura 5.9: Esquema del proceso de deposición por “spin coating”

5.2.3. INMERSIÓN

Se caracteriza por su sencillez y consiste simplemente en dejar el sustrato o soporte sumergido en la dispersión de cristales de zeolita durante 60 minutos. Para ello, la disolución tiene que ser estable y homogénea. Transcurrido el tiempo, se lava el soporte y se seca al aire.

5.3. SÍNTESIS DE CAPAS ZEOLÍTICAS INTERCRECIDAS

Los geles utilizados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.4: Composición de los geles de síntesis

Zeolita	Gel	Composición	Referencia
MFI	Sil-C (4µm)	40 TEOS : 2TPAOH : 20000 H ₂ O	(5)
	Sil-C (8µm)	40 TEOS : 10TPAOH : 20000 H ₂ O	(5)
	Sil-B	1 TEOS : 0.32 TPAOH : 165 H ₂ O	(3)
LTA	A2	2,8 Na ₂ O : 2,7 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 0,05 (TMA) ₂ O : 347 H ₂ O	(2)
FAU	Y1	17 Na ₂ O : 12,8 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 975 H ₂ O	(2)
	Y6	8 Na ₂ O : 5,4 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 648 H ₂ O	(2)
	Y7	14 Na ₂ O : 10 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 1200 H ₂ O	(2)

5.3.1. Sil-1 (MFI)

Tal y como se ha comentado en la introducción, el crecimiento de silicalita puede obtenerse en dos orientaciones diferentes. En la orientación “c”, donde los planos cristalográficos crecen en dirección a ese eje y en la orientación “b” donde predominan la los planos <010>.

Además del uso de distintos geles, la diferencia para la obtención de ambos tipos de silicalita reside en el uso de siembra. Mediante esta siembra se intenta separar y controlar los procesos de nucleación y crecimiento de cristales que tienen lugar durante la cristalización.

La influencia de la orientación deriva de la posición de los cristales. Como se observa en la figura 5.2, en las imágenes tridimensionales, los poros de la orientación en **b** son rectos al contrario que los poros sinuosos de la orientación en **c**, característica que afecta en la permeabilidad a través de los mismos. (5)

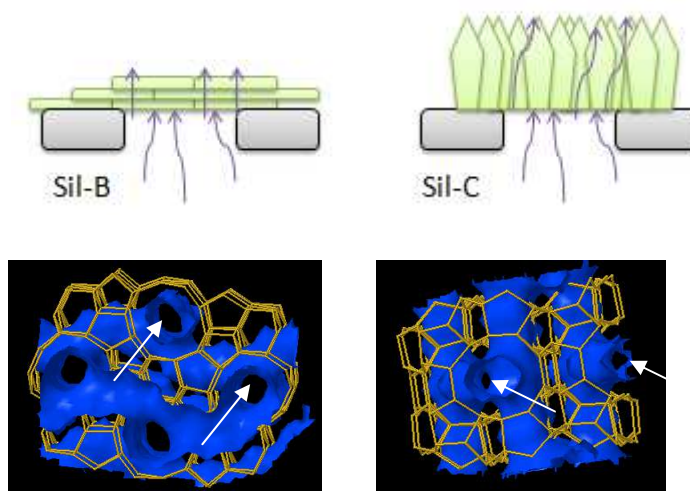


Figura 5.10: silicalita C y silicalita B

Silicalita orientación c:

Para la síntesis de capas policristalinas de silicalita en orientación preferencial “c” se ha llevado a cabo la siembra del soporte con cristales nanométricos de silicalita y una síntesis hidrotermal a 125°C durante 72 horas. Previo a la síntesis hidrotermal, es necesaria la preparación del gel de síntesis cuya composición molar está descrita en la tabla 5.4. Para la elaboración de 50 g de gel para la síntesis de la capa de silicalita de 4µm se mezclan 0.27 g de TPAOH 1M y 48.60 g de agua destilada. Se agita fuerte para conseguir una disolución

homogénea y se añaden gota a gota 1.13 g de TEOS. En el caso de realizar la síntesis de la capa de silicalita de espesor 8µm las cantidades a mezclar son 1.36 g TPAOH 1M, 47.74 g de agua destilada y 1.13 g de TEOS. Ambos geles se mantienen en agitación permanente durante unas 12h, hasta que adquieren un aspecto claro y homogéneo.

Silicalita orientación b:

En este caso, la síntesis se lleva a cabo “in-situ”, sin siembra. El gel de síntesis se prepara mezclando, para la elaboración de 50 g, 4.93 g de TPAOH 1M con 41.86 g de agua destilada. Una vez que está bien mezclado, se añade gota a gota 3.21 g de TEOS. Se mantiene en agitación permanente durante aproximadamente 4h, hasta que se observa un gel claro y homogéneo. La síntesis hidrotermal se lleva a cabo a 200°C durante 3h y con presión autógena utilizando autoclaves.

5.3.2. Zeolita tipo A (LTA)

Para la preparación de 50 g de gel de síntesis A2 (2) se disuelven en un primer vaso 1.09 g de NaOH, 1.21 g de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, 0.27 g de una disolución de TMAOH al 25% en peso y 21.72 g de agua destilada, se mantiene en agitación para conseguir una disolución homogénea. En un segundo vaso, se mezclan los 4 g de Ludox SM-30% junto con el resto de agua destilada, 21.72 g. Finalmente, se vierte la segunda disolución sobre la primera manteniendo la agitación durante 18h. Una vez preparado el gel de síntesis, se lleva a cabo la síntesis hidrotermal sobre el soporte previamente sembrado con cristales nanométricos de zeolita A a 90°C durante 7.5h.

5.3.3. Zeolita tipo Y (FAU)

Zeolita Y (2)

Para la elaboración del gel de síntesis **Y1**, se mezcla en un primer vaso 3.30 g NaOH, 0.41 g de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ y 19.90 g de agua destilada. Se mantiene en agitación mientras se prepara la segunda disolución que contiene 6.48 g de sílice coloidal Ludox AS-40 y 19.90 gr de agua destilada. Se agrega esta segunda disolución sobre la primera cuando esta última esté homogénea y se mantiene la agitación durante 4h. Se parte de una síntesis hidrotermal a 90°C durante 7h.







Anexo I: Síntesis de materiales zeolíticos sobre materiales basados en silicio

El gel de síntesis **Y6** se elabora mezclando en un vaso 2.25 g de NaOH, 0.64 g de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ y 21.43 g de agua destilada. En la segunda disolución se mezclan 4.25 g de Ludox SM-30 y 21.43 g de agua destilada. Se Agrega la segunda disolución sobre la primera tras la agitación de esta primera para conseguir una disolución homogénea y se procede a la agitación permanente durante 18h. Se parte de una síntesis hidrotermal de 90°C durante 4.5h.





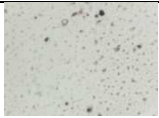





La elaboración del gel de síntesis **Y7** se realiza de la misma forma que los anteriores pero variando las cantidades de los productos. La primera disolución se realiza mezclando 2.27 g de NaOH junto con 0.35 de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ y 21.55 g de agua destilada. La segunda disolución se elabora mezclando 4.27 g de Ludox SM-30 y 21.55 g de agua destilada. El tiempo de agitación es de 19h. En este caso también se parte de una síntesis hidrotermal de 90°C durante 4h.

Debido a la elevada basicidad de estos geles, se considera necesario realizar un estudio previo, mediante el cual pueda evaluarse el ataque químico sobre los soportes. Para ello se preparan los geles de la zeolita Y descritos anteriormente, pero en este caso sin la fuente de silicio y aluminio, puesto que el carácter básico de la disolución lo aporta la cantidad de NaOH utilizada. A continuación se muestran las imágenes obtenidas bajo el microscopio óptico.

Tabla 5.5: Estudio de ataque químico del soporte

Gel de síntesis	pH	T ^a	t (h)	Resultado
Y1	12,8	90°C	2	
			6	
			8	
			12	
			18	
Y6	12,7	90°C	2	

Anexo I: Síntesis de materiales zeolíticos sobre materiales basados en silicio

			4	
			6	
			8	
Y7	13,3	90°C	2	
			4	
			6	
			8	
		100°C	2	
			4	
			6	

Además también se estudia la influencia de la temperatura y el tiempo. Los rangos estudiados son los siguientes:

Tabla 5.6: Condiciones de estudio de la síntesis de capas de zeolita A e Y

Gel de Síntesis	Temperatura	Tiempo
Y1	90°C	2 a 18h
Y6	90°C	2 a 8h
Y7	90 – 100°C	2 a 8h

5.4. ESCALADO A NIVEL DE OBLEA

Tras el estudio realizado para la optimización de la siembra y síntesis hidrotermal, se lleva a cabo el escalado a nivel de oblea de $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$ de 3 pulgadas y determinar así la reproducibilidad del procedimiento.

En primer lugar para la siembra se parte de la experiencia previa obtenida con el Dip-Coating, pero en este caso se utiliza el Spin-Coating debido a las dimensiones de la oblea, además de ser un método más rápido y conseguir una distribución de los cristales más homogénea. Posteriormente también se utiliza la técnica de inmersión.

Tras la siembra se llevan a cabo las siguientes síntesis hidrotermales:

Tabla 5.7: Síntesis óptimas

	$\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$
Zeolita A	7,5h a 90°C
Zeolita Y	8h a 100°C

A la capa de zeolita obtenida, por medio de la técnica de litografía, se transfieren los diseños de los microcanales. Posteriormente mediante un ataque húmedo con BHF (mezcla comercial de ácido fluorhídrico) se ataca la zeolita sobrante, liberando así los canales.

Control de temperatura:

Se realiza un estudio sobre el precalentamiento del autoclave de 3 pulgadas. Consiste en medir mediante un termopar la temperatura en el interior del autoclave cada cierto tiempo. De esta forma se pretende determinar el tiempo que es necesario mantener el autoclave con el gel de síntesis en el interior de la estufa, hasta alcanzar la temperatura de síntesis deseada.

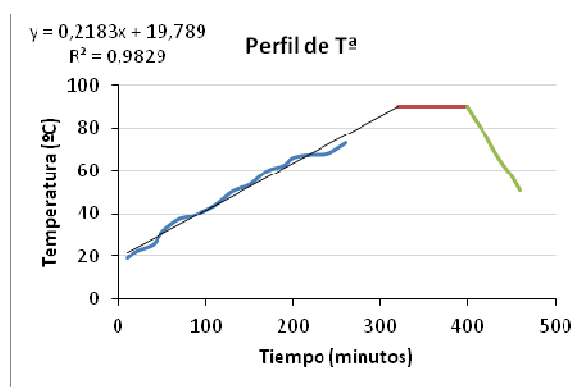


Figura 5.11: Perfil de temperatura del autoclave de 3 pulgadas

5.5. AUMENTO DE ESPESOR

Se estudia la posibilidad de realizar una segunda síntesis sobre el mismo soporte que consiste en introducir nuevamente el soporte en el gel, y realizar la misma síntesis hidrotermal.

Los procedimientos seguidos difieren únicamente en el número de siembras y en el momento en el que se realizan dichas siembras. Para el caso de la zeolita A, se llevan a cabo dos dobles síntesis con la diferencia entre ellas de una siembra intermedia entre las dos síntesis. Para la síntesis de zeolita Y se realizan tres tipos de doble síntesis. Al igual que la zeolita A, dos de ellas son con y sin siembra intermedia y una tercera síntesis en la que no se lleva a cabo la siembra del soporte en ningún punto de la doble síntesis.

ANEXO II: FABRICACIÓN DE MICROMEMBRANAS DE ZEOLITA

6.1. PROCESO DE MICROFABRICACIÓN

Para comenzar, es necesario definir los equipos utilizados en las distintas etapas del proceso: fotolitografía y el equipo para el ataque iónico reactivo (RIE), instalados en la sala blanca.

La **litografía** es la técnica utilizada para transferir copias de una geometría o patrón a una superficie sólida, la oblea de silicio con capa de nitruro de silicio, utilizando la luz ultravioleta como medio de transferencia. Se basa en el cambio de propiedades que experimenta la resina fotosensible cuyo compuesto principal es un polímero. La fotoresina se expone a la luz a través de la máscara patrón, de manera que si la resina es positiva, la parte expuesta se vuelve sensible al revelado y en el caso de ser negativa, sucede lo contrario.

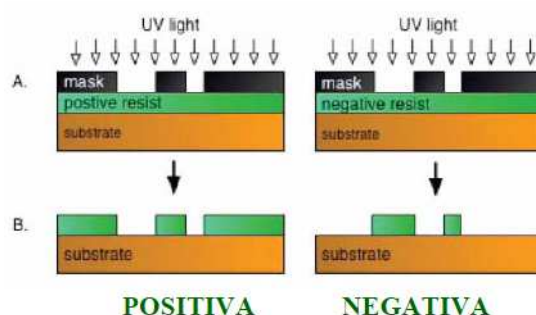


Figura 6.1: Tipos de fotoresinas

Para el grabado seco se hace uso del **equipo RIE (Reactive Ion Etching)**, que utiliza el plasma como agente de ataque. Dicho gas de ataque es reactivo y por tanto también selectivo. Un plasma es un gas total o parcialmente ionizado compuesto de iones, electrones y especies neutras, que se produce por la aplicación de un campo eléctrico elevado.

Un sistema RIE consiste en una cámara de vacío cilíndrica con una plataforma para el soporte de los sustratos en la zona inferior de la cámara. Un flujo de gas es introducido por la zona superior de la cámara; el tipo y cantidad del gas usado está determinado por el proceso de ataque.

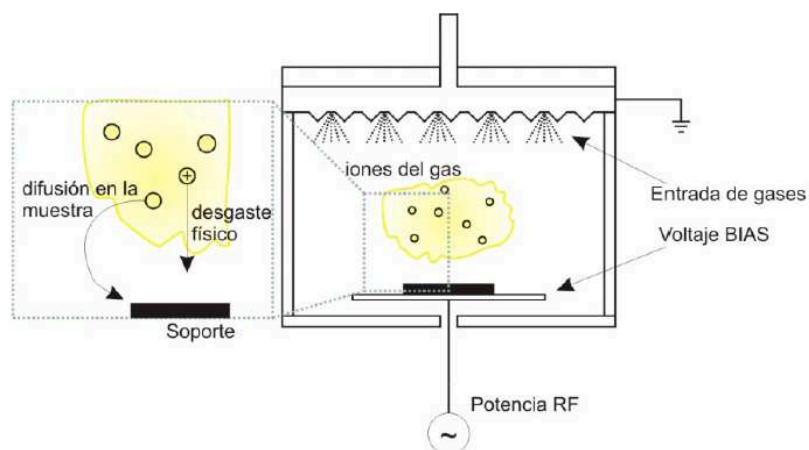


Figura 6.2: Sistema RIE

La interacción del plasma con la superficie de un material se puede dividir en dos componentes: física y química.

- La *interacción física* se refiere al bombardeo de la superficie por iones positivos energéticos acelerados entre ánodo y cátodo, lo que arranca partículas de la superficie.
- Las *reacciones químicas* son procesos de enlace electrónico entre las especies reactivas neutras del plasma y las especies químicas de la superficie, dando lugar a compuestos volátiles.

Se parte de una oblea de silicio <100> de 3 pulgadas y 380 μm de espesor con 1 μm de nitruro de silicio. El proceso de microfabricación es el mostrado en la siguiente figura:

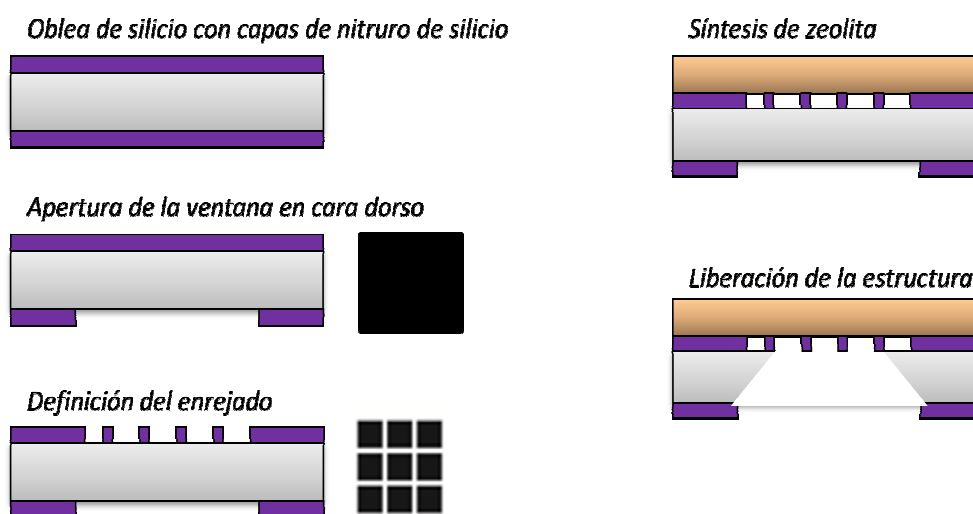


Figura 6.3: Etapas de fabricación de la micromembrana

A continuación se lleva a cabo una breve descripción del proceso:

1. Limpieza

2. Apertura de la ventana en cara dorso:

- Proceso fotolitográfico en la cara dorso utilizando resina TI35ES.
- Grabado del nitruro mediante plasma RIE.
- Eliminación de la resina con acetona y ultrasonidos.
- Limpieza.

3. Definición del enrejado:

- Proceso fotolitográfico en la cara frontal utilizando resina TI35ES.
- Grabado del nitruro mediante plasma RIE.
- Eliminación de la resina con acetona y ultrasonidos.
- Limpieza mediante HF 45% para eliminar remanentes de nitruro.
- Aclarado con agua.

4. Síntesis de zeolita:

- Silicalita C
- Silicalita B

5. Liberación de la estructura:

- Grabado en volumen al silicio mediante disolución básica

6.2. ACTIVACIÓN DE LA MEMBRANA

El procedimiento a seguir es el siguiente. Se calientan chips con las micromembranas simultáneamente alojados en un reactor tubular de flujo con una rampa de 1°C/min hasta alcanzar los 200°C. A continuación se pasa a través de la membrana un flujo de ozono durante 15h, manteniendo la temperatura. Posteriormente se deja enfriar.

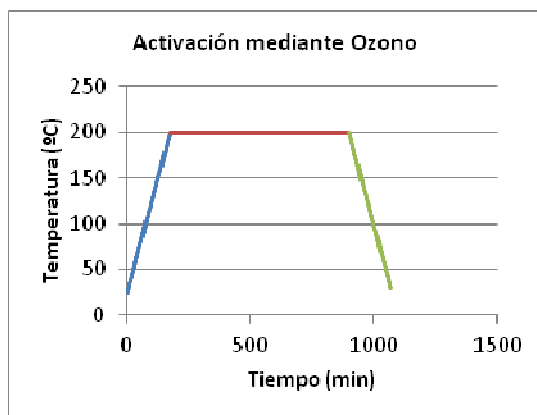


Figura 6.4: Rampa de activación de la micromembrana

La función de este procedimiento es eliminar el agente templante del interior de la estructura. El principal problema de este método es la formación de grietas por las elevadas temperaturas de calcinación, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de los distintos materiales.

6.3. CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de las micromembranas mediante la medida de la permeación y factor de separación se hace uso de un sistema experimental como el que se muestra esquemáticamente a continuación.

Los caudales de entrada son, tanto para el caso de la alimentación como para el caso del barrido (argón), de 10mL/min. En el caso de introducir una mezcla binaria, se introducen 5 mL/min de cada gas, hidrógeno y dióxido de carbono.

Consta de las siguientes partes:

- Cuerpo metálico donde se soporta la membrana con cuatro vías, dos entradas que corresponden a la alimentación y al barrido, y dos salidas, el permeado y el retenido.

La micromembrana autosoportada se pega en un soporte metálico con el fin de poder introducirla en el cuerpo metálico sin ninguna fuga, para que pase exclusivamente el flujo a través de ella. Se utilizan juntas de goma para sellar mejor el sistema.

Para pegar la micromembrana en el soporte metálico se utiliza un pegamento, Araldit, el cual se deja secar durante 24h y posteriormente se introduce 2h en la estufa de vacío entre 80 y

200°C (según la medida que se proceda a realizar) y 500 mbar. De esta forma, se favorece la curación del pegamento y mediante la baja presión, se evita que sustancias procedentes del pegamento queden en el interior de la membrana.

- b) Mediante un manómetro en forma de U, se toma la medida de sobrepresión creada a la entrada de la membrana en cm de columna de agua.

La medida se toma como diferencia entre la presión en el permeado, presión atmosférica puesto que tiene una salida libre al aire, y la presión en el retenido. Para favorecer el paso del gas a través de la micromembrana hace falta una fuerza impulsora, que en este caso es la presión.

- c) La válvula es el dispositivo colocado a la salida del retenido para poder crear la sobrepresión mencionada y además controlarla.
- d) Mediante la válvula de cuatro vías es posible introducir en el microcromatógrafo de gases tanto la línea del permeado como la del retenido, necesarias ambas para poder conocer la composición en ambos puntos del flujo.

La posición A corresponde a la medida del permeado que, según el diagrama anterior, fluye por las líneas rojas del esquema para entrar en el cromatógrafo. La línea del retenido, en este caso, continua por la línea de venteo hasta la campana extractora.

La posición B, por el contrario, corresponde a la medida del retenido dibujada en color azul. Por tanto, es el flujo del permeado el que continua por la línea de venteo.

- e) Mediante el microcromatógrafo de gases es posible obtener un diagrama de picos que señalen los distintos gases que se tienen en cada caso al separarse los mismos en la columna del cromatógrafo.

Realizando un calibrado de los gases utilizados, hidrógeno y dióxido de carbono, del cromatógrafo, por medio de las áreas de los diferentes picos observados, es posible determinar la composición de las corrientes medidas. El calibrado consiste en hacer pasar por la columna del cromatógrafo distintas composiciones conocidas del gas en cuestión. Mediante una representación gráfica de dichas concentraciones frente al área del pico, se obtiene una recta de calibrado a partir de la cual es posible conocer todas las concentraciones una vez medido el área del pico del diagrama.

6.4. EVALUACIÓN DE DEFECTOS INTERCRISTALINOS

Antes de realizar la medida de las permeaciones individuales y del factor de separación de la mezcla binaria, se decide hacer una prueba previa a las micromembranas fabricadas que consiste en hacer pasar un gas con un diámetro cinético molecular superior al diámetro de poro de la membrana. De esta forma, es posible determinar, en función de la permeación de dicho gas, las posibles grietas y puntos poco intercrecidos de la capa de zeolita. (16)

Para ello, se hace uso de SF₆ (hexafluoruro de azufre) cuya masa molecular es de 146.06 g/mol, por lo que su tamaño es muy superior al de los gases estudiados y al diámetro de poro de la silicalita.

Además de esta forma también es posible determinar la sobrepresión que se puede aplicar sobre las membranas antes de su rotura y así evitar, durante las medidas, romperla.

El sistema experimental es similar al diagrama explicado en el punto anterior. Por la entrada se introduce una alimentación de SF₆ a distintos caudales y mediante un manoreductor se controla la presión aplicada sobre la membrana. De esta forma se evita también que la presión de salida de la botella de gas a 2 bar incida directamente sobre la micromembrana. Mediante un burbujímetro y un cronómetro se determina el caudal de gas permeado, medida necesaria para el posterior cálculo de la permeación del SF₆.

6.5. BALANCES DE MATERIA

La **permeabilidad** se define como los moles por unidad de tiempo que se difunden a través de un área de transferencia de materia y un espesor debido a un gradiente de presión. Su relación con la densidad de flujo (J_A) viene dada por:

$$\text{Permeabilidad } (Pm) = \frac{J_A}{(P_{AO} - P_{AL})} \cdot L$$

En ocasiones cuando hay incertidumbres en el espesor del material, se define la **permeación** como:

$$\text{Permeación } \left(\frac{Pm}{L} \right) = \frac{J_A}{(P_{AO} - P_{AL})}$$

Las unidades más habituales de permeación son $\frac{\text{moles de A}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$

La transferencia de materia a través del sólido microporoso se asemeja a una película plana de espesor L y área perpendicular a la transferencia de materia constante.

Por tanto se puede definir el cálculo de la permeación a partir de la siguiente expresión:

$$Permeación_i = \frac{Q_{molar,permeado,i}}{\text{Área} \cdot \Delta P}$$

- El caudal molar del permeado del compuesto i , dependiendo de la planta utilizada, puede ser determinado mediante un burbujímetro o directamente con el área del pico de salida del cromatógrafo mediante la recta de calibrado. Para la determinación de dicho caudal se hace uso de la siguiente suposición, puesto que las permeaciones de estas membranas son muy pequeñas:

$$Q_{\text{Alimentación}} = Q_{\text{Retenido}}$$

$$Q_{\text{Barrido}} = Q_{\text{Permeado}}$$

Hay que tener en cuenta que los datos obtenidos en ambos casos están en unidades de mL/min por lo que hay que realizar un cambio de unidades:

$$\frac{\text{mL}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22400 \text{ mL}} = \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

- El área se determina midiendo las dimensiones de las membranas con un microscopio óptico. Los distintos tamaños se ven en las imágenes del apartado de microfabricación.
- Por último, para el cálculo de ΔP es posible tomar el dato de sobrepresión determinado mediante el manómetro en U o más rigurosamente, puesto que la membrana no es un punto sino que tiene un espesor L , realizar los cálculos mediante la media logarítmica.

Por definición, la expresión de media logarítmica para el caso de las presiones es:

$$\Delta P_{ml} = \frac{\Delta P_L - \Delta P_O}{\ln \frac{\Delta P_L}{\Delta P_O}}$$

Donde los términos de la ecuación anterior se definen como:

$$\Delta P_O = P_{A,alimentación} - P_{A,barrido}$$

$$\Delta P_L = P_{A,retenido} - P_{A,permeado}$$

$$P_A = P_{Total} \cdot X_A$$

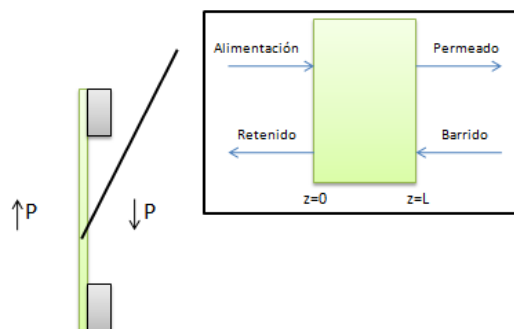


Figura 6.5: Flujos en la micromembrana

De esta forma se tiene en cuenta la diferencia de presión entre ambas entradas y también entre ambas salidas, consiguiendo así un valor más exacto para el cálculo de la permeación.

Además, a la vista de los diagramas, $P_{A,barrido}$ es cero puesto que por el barrido exclusivamente entra argón para evitar que se obstruyan los poros de la micromembrana. También hay que tener en cuenta que la presión será la misma en el retenido que en la alimentación, ya que no están separados físicamente.

6.6. LISTADO DE MICROMEMBRANAS

6.6.1. Micromembranas medidas

De las cuatro obleas fabricadas de silicalita c se obtienen las siguientes membranas aptas para ser medidas, donde se indica además las medidas realizadas para cada una de ellas:

Tabla 6.1: Micromembranas de la oblea A

Oblea "A"	4 μ m		
μ membrana	Área (mm ²)	Diseño	Observaciones
Sil 1-A-15-D2	9		H2, Mezcla ($\Delta P=4$ cm c a)

Tabla 6.2: Micromembranas de la oblea B





Oblea "B"		4 μm		
$\mu\text{membrana}$	Área (mm^2)	Diseño	Observaciones	
Sil 1-B-15-A	4,8		H2 ($\Delta P \geq 0$)	
Sil 1-B-15-B	6,75		H2, Mezcla ($\Delta P = 4 \text{ cm c a}$)	
Sil 1-B-15-C	9		H2, CO2, Mezcla ($\Delta P \geq 0$); 25, 100, 150°C	
Sil 1-B-15-E	4,8		H2, Mezcla ($\Delta P \geq 0$)	

Tabla 6.3: Micromembranas de la oblea C







Oblea "C"		4 μm		
$\mu\text{membrana}$	Área (mm^2)	Diseño	Observaciones	
Sil 1-C-15-A	9		H2, CO2, Mezcla ($\Delta P \geq 0$)	
Sil 1-C-15-B	<25		H2, CO2, Mezcla ($\Delta P \geq 0$); 25, 100, 150°C	
Sil 1-C-15-C	5,5		H2, CO2, Mezcla ($\Delta P \geq 0$); 25, 100, 150°C	

Tabla 6.4: Micromembranas de la oblea D

Oblea "D"		8 μm		
$\mu\text{membrana}$	Área (mm^2)	Diseño	Observaciones	
Sil 1-D-15-A	9		Mezcla ($\Delta P \geq 0$)	
Sil 1-D-15-B	9		H2, CO2, Mezcla ($\Delta P \geq 0$); 25, 100, 150°C	
Sil 1-D-15-C	7,26		Mezcla ($\Delta P = 0$)	

Aquellas membranas marcadas en verde indican que se dispone de todas las medidas experimentales. De esta forma, se obtienen datos de permeación individual y factor de separación a temperatura ambiente tanto sin sobrepresión como con una sobrepresión de

medio bar. Además, se realizan pruebas de permeación y separación a temperaturas superiores, 100 y 150°C.

6.6.2. Tratamiento de los datos

Para el tratamiento de los datos obtenidos durante las medidas se hace uso de una hoja Excel con el siguiente formato (se rellenan las celdas grises):

Tabla 6.5: Hoja de cálculo: condiciones iniciales

	Nombre μ membrana
Fecha	
t (°C)	
T (K)	273
Patm (hPa)	
Patm (mmHg)	0,0
ΔP (cm H₂O)	
ΔP (Pa)	0

En primer lugar es necesario conocer las condiciones de trabajo, como la temperatura, presión del ambiente y sobrepresión aplicada durante la medida.

Tabla 6.6: Hoja de cálculo: alimentación

Alimentación	
Q CO₂ (ml/min)	
Q H₂ (ml/min)	
Q alim. (ml/min)	0,00
área CO₂ alim.	-
área H₂ alim.	-
% CO ₂ alim.	
% H ₂ alim.	

A continuación se indica el caudal de alimentación que será la suma del caudal de dióxido de carbono y el caudal de hidrógeno. De esta forma se puede indicar si se lleva a cabo una medida individual o de una mezcla binaria. La composición de cada compuesto se calcula como el cociente entre el caudal alimentado del compuesto y el caudal total de alimentación.

Tabla 6.7: Hoja de cálculo: Barrido

Barrido	
Q barr.	10,00

El caudal de barrido en todos los casos es de 10mL/min.

Tabla 6.8: Hoja de cálculo: permeado y retenido

Retenido	
Q ret. (ml/min)	0,00
Area CO2 ret.	
Area H2 ret.	
% CO2 ret.	0%
% H2 ret.	0%
Permeado	
Q perm. (ml/min)	10,00
Area CO2 perm.	
Area H2 perm.	
% CO2 perm.	0%
% H2 perm.	0%

A partir de las áreas obtenidas con el microcromatógrafo de gases y mediante la recta de calibrado de cada compuesto se determina la composición de cada corriente.

Tabla 6.9: Hoja de cálculo: permeaciones y selectividad

Cálculos	
$\Delta P \log \text{CO}_2$	
$\Delta P \log \text{H}_2$	
$\Delta P_{I \text{ CO}_2}$	0,000
$\Delta P_{0 \text{ CO}_2}$	0,000
$\Delta P_{I \text{ H}_2}$	0,000
$\Delta P_{0 \text{ H}_2}$	0,000
perm CO2	
perm H2	
S H2/CO2	
FS H2/CO2	
bal. CO2	
bal. H2	

Por último, según los cálculos indicados en el apartado de balances de materia, se determina la selectividad o factor de separación como el cociente entre las permeaciones o bien mediante las composiciones de las corrientes de alimentación, permeado y retenido:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\chi_{perm,i} \cdot \chi_{alim,j}}{\chi_{perm,j} \cdot \chi_{alim,i}}$$

Además, se considera necesario realizar un último de balance de material a cada uno de los compuestos para comprobar que las suposiciones consideradas no difieren en exceso de los valores reales.

$$\frac{Q_{perm,A} \cdot \chi_{perm,A} + Q_{ret,A} \cdot \chi_{ret,A}}{Q_{alim,A} \cdot \chi_{alim,A}} \cong 1$$

Los resultados obtenidos en las membranas en las que se miden todas las condiciones descritas son los siguientes:

Tabla 6.10: Resultados de permeación y selectividad (ideal y real) de las distintas membranas estudiadas a temperatura ambiente con y sin sobrepresión.

μmembrana	Espesor	Gas	Perm Δ=0 bar	α _{H2/CO2}	μmembrana	Espesor	Gas	Perm Δ=0,5 bar	α _{H2/CO2}
Sil 1-B-15-C	4	H2	1,57E-06	7,44	Sil 1-B-15-C	4	H2	1,63E-06	7,21
		CO2	2,11E-07				CO2	2,25E-07	
		Mezcla	1,52E-06	5,76			Mezcla	1,50E-06	4,73
			2,64E-07					3,16E-07	
Sil 1-C-15-B	4	H2	4,00E-07	6,63	Sil 1-C-15-B	4	H2	7,23E-07	4,25
		CO2	6,03E-08				CO2	1,70E-07	
		Mezcla	3,23E-07	4,47			Mezcla	4,60E-07	2,13
			7,21E-08					2,16E-07	
Sil 1-C-15-C	4	H2	3,81E-08	14,02	Sil 1-C-15-C	4	H2	4,72E-08	5,29
		CO2	2,71E-09				CO2	8,91E-09	
		Mezcla	7,50E-08	15,33			Mezcla	6,53E-08	6,49
			4,89E-09					1,01E-08	
Sil 1-D-15-B	8	H2	5,75E-08	13,86	Sil 1-D-15-B	8	H2	1,09E-07	4,94
		CO2	4,15E-09				CO2	2,20E-08	
		Mezcla	4,79E-08	9,38			Mezcla	1,03E-07	2,57
			5,11E-09					4,00E-08	

ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA

$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$: Isopropóxido de aluminio

Al: Aluminio

Ca^+ : Catión de calcio

DLS: Dynamic Light Scattering (Dispersión de luz dinámica)

FAU: Estructura de la zeolita Y

K^+ : Catión de potasio

LPCVD: Low-pressure chemical vapor deposition (Deposición de vapores químicos a baja presión)

LTA: Estructura de la zeolita A

Ludox: Disolución de sílice coloidal

MFI: Estructura de la silicalita

Na^+ : Catión de sodio

$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$: Aluminato de sodio

PDDA: Poli (cloruro de dialildimetilamonio)

RIE: Reactive Ion Etching (grabado seco)

SF_6 : Hexafluoruro de azufre

Si: Silicio

Si_3N_4 : Nitruro de silicio

Sil-1: Silicalita

SiO_2 : Óxido de silicio

TEOS: Tetraetilortosilicato $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$

TPAOH: Hidróxido de tetrapropilamonio $[\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_0]$

ZA: Zeolita A

ZY: Zeolita Y

