

La tesi estudia des d'un punt de vista teòric diversos processos que tenen lloc en el interior de zeolites àcides o bescanviades per Cu^+ . La tesi se centra en dues zeolites: la ZSM-5 i la Cabazita (CHA). També s'inclou una introducció general a les zeolites i es descriu les diferents aproximacions que es poden usar per modelitzar aquests tipus de sòlids. S'han realitzat quatre estudis independents. Els dos primers relacionats amb zeolites bescanviades per cations coure i els dos darrers relacionats amb zeolites àcides.

El primer estudi analitza la descomposició directa del monòxid de nitrogen (important contaminant atmosfèric) en la zeolita CuZSM-5. En concret s'ha estudiat un dels mecanismes catalítics proposats experimentalment. Amb aquest objectiu s'han explorat i analitzat varis possibles intermedis de la descomposició, com $(\text{NO}_2)(\text{NO})\text{CuZ}$, $(\text{N}_2\text{O}_3)\text{CuZ}$, $(\text{N}_2\text{O})\text{CuZ}$ o $(\text{O}_2)\text{CuZ}$, tot considerant diverses conformacions del lligand i les possibles multiplicitats d'espín. Els nostres resultats demostren que l'espècie $(\text{NO}_2)(\text{NO})\text{CuZ}$ no és un intermedi rellevant en el procés de descomposició.

El segon estudi presenta l'adsorció d' H_2 a la CuCHA. S'han realitzat càlculs periòdics a nivell DFT per tal d'analitzar les possibles localitzacions dels cations Cu^+ i la seva capacitat d'adsorbir H_2 . Els resultats obtinguts permeten interpretar les dades experimentals i confirmen que les zeolites que contenen cations Cu^+ poden emmagatzemar millor hidrogen molecular que zeolites amb contraccions alcalins.

El tercer estudi descriu la isomerització ceto-enòlica de l'acetaldehid en la HZSM-5. Aquesta isomerització és la etapa determinant de la velocitat de la condensació aldòlica. A més a més, s'ha analitzat l'efecte d'engrandir el cluster i la fiabilitat de l'aproximació ONIOM en el camp de les zeolites. L'activitat catalítica de la zeolita és comparada amb la d'una molècula d'aigua observant-se una important disminució de la barrera energètica d'isomerització.

Finalment, el darrer estudi està relacionat amb l'adsorció d' NH_3 en la Cabazita àcida. Aquest sistema ha estat escollit per calibrar la fiabilitat de l'aproximació ONIOM tot comparant els resultats obtinguts amb aquells que es mesuren experimentalment i calculats mitjançant models periòdics. Els resultats remarquen que l'aproximació ONIOM descriu correctament la naturalesa de la interacció, així com l'energia d'adsorció.

The present thesis studies several processes that take place inside acidic or copper exchanged zeolites from a theoretical point of view. Two zeolites have been chosen: ZSM-5 and Chabazite. The thesis also includes a general introduction to zeolites and a description of different approaches that can be used to model these solids. Four different studies have been performed in the present thesis. The first two are related with copper exchanged zeolites and the last two refer to acidic zeolites.

The first study analyses the direct decomposition of the environmental undesired NO by CuZSM-5. In particular, we have analysed the viability of one of the proposed mechanism. For this purpose many possible intermediate structures such as $(\text{NO}_2)(\text{NO})\text{CuZ}$, $(\text{N}_2\text{O}_3)\text{CuZ}$, $(\text{N}_2\text{O})\text{CuZ}$ or $(\text{O}_2)\text{CuZ}$ have been explored, considering several ligand conformation and spin multiplicities. Our results reveal that $(\text{NO}_2)(\text{NO})\text{CuZ}$ is not a relevant intermediate in the decomposition process.

The second study reports the adsorption of H_2 on CuCHA. Periodic calculations at DFT level have been performed to analyse the different possible location of Cu^+ cations. The obtained results explain the experimental observations and confirm that Cu^+ zeolites may be more suitable for H_2 storage than alkali metal exchanged zeolites.

The third study describes the keto-enol isomerization of acetaldehyde in HZSM-5, that is the rate determinant step in the aldol condensation. Moreover, the effect of the cluster size and the reliability of ONIOM approach are analysed. The catalytic activity of the zeolite is compared to the process catalysed by a water molecule and an important decrease of the energy barrier is observed.

Finally, the last study is related with the adsorption of NH_3 on acidic Chabazite. This system has been used to test the reliability of ONIOM approach comparing the obtained results with those obtained experimentally and with periodic calculations. Results have pointed out that ONIOM approach describes well the nature of the interaction as well as the adsorption energy.