



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Conversão de metano em hidrocarbonetos  $C_2$  utilizando célula a combustível  
de óxido sólido com camada catalítica de lantânio-cério**

**VANESSA BEZERRA VILELA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca**

**São Paulo  
2023**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Conversão de metano em hidrocarbonetos C<sub>2</sub> utilizando célula a combustível  
de óxido sólido com camada catalítica de lantânio-cério**  
**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**VANESSA BEZERRA VILELA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca**

**São Paulo**  
**2023**

Fonte de Financiamento: CINE Shell/ANP - FAPESP (2017/11937-4)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

VILELA, V. B. ***Conversão de metano em hidrocarbonetos C2 utilizando célula a combustível de óxido sólido com camada catalítica de lantânio-cério***. 2023. 149 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Vilela, Vanessa Bezerra  
Conversão de metano em hidrocarbonetos C2 utilizando célula a combustível de óxido sólido com camada catalítica de lantânio-cério / Vanessa Bezerra Vilela; orientador Fabio Coral Fonseca. -- São Paulo, 2023.  
149 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Óxido de cério dopado com lantânio. 2. Conversão de metano. 3. Hidrocarbonetos C2. 4. Acoplamento oxidativo do metano. 5. SOFC com camada catalítica. I. Fonseca, Fabio Coral, orient. II. Título.

## RESUMO

VILELA, Vanessa B. **Conversão de metano em hidrocarbonetos C<sub>2</sub> utilizando célula a combustível de óxido sólido com camada catalítica de lantânio-cério.** 2023. 149 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

Uma estratégia para a produção de hidrocarbonetos C<sub>2</sub> – etano e etileno – é a conversão direta do metano (CH<sub>4</sub>) pela rota do acoplamento oxidativo eletroquímico (EOCM) desenvolvido em dispositivos eletroquímicos, como as células a combustível de óxido sólido (SOFC), proporcionando o controle sinérgico das reações de oxidação/redução eletroquímica com catálise in situ. Nesse contexto, estudou-se a utilização do óxido misto La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0 – 0,12) como camada catalítica adicional no anodo Ni/YSZ de uma SOFC para o processo de EOCM. As soluções sólidas, sintetizadas pelo método de combustão, apresentaram estrutura cristalina do tipo fluorita desordenada. A adição de Ca proporcionou a formação de vacâncias de oxigênio e o ordenamento dessas foi evidenciado pelo surgimento da fase do tipo C observada pela espectroscopia Raman, reduzindo a condutividade iônica. As amostras dopadas com Ca apresentaram características superficiais mais favoráveis para a reação de acoplamento oxidativo do CH<sub>4</sub>, devido à promoção da basicidade e presença das espécies superficiais ativas de oxigênio, resultando em melhores desempenho catalítico. A partir dos testes de EOCM realizados nas SOFCs com camada catalítica anódica à base dos óxidos mistos de La-Ce, observou-se que a conversão de CH<sub>4</sub> e a seletividade de produtos C<sub>2</sub> estão intimamente relacionados às condições operacionais, como a concentração de reagentes, vazão do fluxo anódico e temperatura de operação. Além dos compostos C<sub>2</sub>, produtos da reforma interna do metano (CO e H<sub>2</sub>) foram formados. O La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,38</sub>Ca<sub>0,12</sub>O<sub>2-δ</sub> foi encontrado como o catalisador mais ativo, atingindo uma taxa de formação de hidrocarbonetos C<sub>2</sub> de 1,9x10<sup>-3</sup> mol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> na reação de OCM e 3159 μmol.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> na EOCM. A utilização de SOFC modificada com camada catalítica anódica para o processo de EOCM apresentou estabilidade por 30h de operação contínua, podendo ser considerada uma abordagem promissora para a obtenção de produtos químicos e energia elétrica como um subproduto.

**Palavras-chave:** óxido de cério dopado com lantânio; conversão de metano; hidrocarbonetos C<sub>2</sub>; acoplamento oxidativo do metano; SOFC com camada catalítica.

## ABSTRACT

VILELA, Vanessa B. **Methane conversion into C<sub>2</sub> hydrocarbons using a solid oxide fuel cell with a lanthanum-cerium catalytic layer**. 2023. 149 p. Thesis (Ph.D. in Nuclear Technology). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A strategy to produce C<sub>2</sub> hydrocarbons – ethane and ethylene – involves the direct conversion of methane (CH<sub>4</sub>) through the electrochemical oxidative coupling (EOCM) route developed in electrochemical devices such as solid oxide fuel cells (SOFC), providing synergistic control of electrochemical oxidation/reduction reactions with in-situ catalysis. In this context, the use of mixed oxide La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0 – 0.12) was studied as an additional catalytic layer on the Ni/YSZ anode of a SOFC for the EOCM process. The solid solutions synthesized by the combustion method exhibited a disordered fluorite-type crystalline structure. The addition of Ca induced the formation of oxygen vacancies, and the emergence of the C-type phase evidenced the ordering of these vacancies observed through Raman spectroscopy, thereby reducing ionic conductivity. Ca-doped samples exhibited more favorable surface characteristics for the oxidative coupling of CH<sub>4</sub>, mainly due to the promotion of basicity and the presence of surface-active oxygen species, resulting in improved catalytic performance. Based on EOCM tests conducted using SOFCs with anodic catalytic layers based on La-Ce mixed oxides, it was observed that CH<sub>4</sub> conversion and C<sub>2</sub> selectivity were closely related to operational conditions such as reactant concentration, anodic flow rate, and operating temperature. In addition to C<sub>2</sub> compounds, products of internal methane reforming (CO and H<sub>2</sub>) were also formed. The La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.38</sub>Ca<sub>0.12</sub>O<sub>2-δ</sub> catalyst demonstrated the highest activity, achieving a C<sub>2</sub> hydrocarbon formation rate of 1,9x10<sup>-3</sup> mol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> in OCM reaction and 3159 μmol.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> in EOCM. Using a SOFC modified with anodic catalytic layers for the EOCM process exhibited stability for 30 hours of continuous operation and was considered a promising approach to produce chemicals and electrical energy as a byproduct.

**Keywords:** lanthanum-doped cerium oxide; methane conversion; C<sub>2</sub> hydrocarbons; oxidative coupling of methane; SOFC with catalytic layer.