

С₃-С₄ АЛКАНДАРДАН ОЛЕФИНДЕР МЕН ОТТЕК ҚҰРАМДАС ҚОСПАЛАРДЫҢ СИНТЕЗІ

С.А. Тунғатарова, М. Жумабек

Мо гетерополиқосылыстарының негізіндегі полиоксидті катализаторларда пропан-бутан қоспасының С₂-С₄ олефиндер мен оттег құрамдас композицияларға дейін тотығу айналулары зерттелді. Мақсатты өнімдердің конверсиясы мен талғамдылығына технологиялық параметрлер мен катализаторлар құрамының әсері анықталды.

SYNTHESIS OF OLEFINS AND OXYGEN CONTAINING MIXTURES FROM C₃-C₄ ALKANES

S.A. Tungatarova, M. Zhumabek

Oxidative conversion of propane-butane mixture into C₂-C₄ olefins and oxygen-containing compositions over polyoxide catalysts on a basis of Mo heteropoly compounds was investigated. The influence of technological parameters and composition of catalysts on conversion and selectivity on target products were determined.

УДК 546.92:546.96:542.973:542.943:547.211

Pt-Ru КАТАЛИЗАТОРЫ НА СОТОВЫХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ПАРОКИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

С.А. Тунғатарова, Т.С. Байжуманова

АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского

Представлены результаты исследования процессов селективного каталитического окисления и парокислородной конверсии метана на низкопроцентных катализаторах на основе благородных металлов, нанесенных на металлические блочные носители. Определено влияние состава и оптимальных концентраций катализаторов на блоке на эффективность в реакциях окисления СН₄ в синтез-газ.

При переработке природного газа первой стадией практически всегда является получение синтез-газа, из которого в дальнейшем получают различные полезные химические продукты /1-3/. Активность в области разработки и реализации технологий конверсии природного газа в синтез-газ растет, однако выход на массовый рынок остается главной проблемой технологий, которые остаются достаточно дорогостоящими. Основные усилия сводятся к снижению затрат на стадии получения синтез-газа, которые составляют примерно 60% от общих затрат. Основным современным методом получения синтез-газа является окислительная конверсия метана. На сегодняшний день известны 3 способа осуществления этого процесса: паровая конверсия, углекислотная конверсия и парциальное окисление /2/. Есть также и комбинации вышеперечисленных реакций, например, парокислородная конверсия, пароуглекислотная конверсия. В статье представлены данные по селективному каталитическому окислению (СКО), паровой конверсии (ПК) и парокислородной конверсии (ПКК) метана в синтез-газ.

Материалы и методы

Активность восстановленных 0,2, 0,5 и 1,0% Pt-Ru(2:1)/2%Ce/(θ + α)-Al₂O₃ катализаторов,

нанесенных на блочный металлический носитель, определялась в реакциях конверсии CH_4 в проточной установке при атмосферном давлении в кварцевом микрореакторе с внутренним диаметром 4,5 мм по методике [3]. Состав исходной реакционной смеси составлял: $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}=2,0:1,0:2,0-4,0:93,0-95,0$ (%) (ПКК), $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}=3,99:3,6-42,74:86,46-53,27$ (%) (ПК), $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=2,0:1,0:97,0$ (%) (СКО). Испытания проводились при температуре 1123К и объемной скорости (V) от $510 \cdot 10^3$ до $1047 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при времени контакта (τ) от $3,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,0 \cdot 10^{-3}$ с.

Результаты и обсуждение

Проведены испытания 1,0% Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализатора на металлическом блочном носителе сотовой структуры диаметром 10 мм и высотой 20 мм, в процессе парциального окисления метана. В дальнейшем катализатор изучен в процессе парокислородной конверсии метана, в результате чего определены оптимальные количества добавляемых паров воды, температура, объемная скорость реакции и содержание активной фазы катализатора на блочном металлическом носителе.

Показано, что в процессе СКО с ростом температуры повышаются все показатели процесса: превращение метана от 25,0% до 90,9%, селективность по H_2 при всех температурах равна максимальному 100% значению, а селективность по СО резко увеличивается от 7,2% при 873 К до 100% уже при 973 К, соотношение H_2/CO изменяется от 27,0 при 873 К до оптимального показателя 2,0 при 973 К. Процесс осуществлялся без выделения CO_2 .

Таким образом, установлено, что 1173 К является оптимальной температурой СКО метана в синтез-газ на катализаторе, нанесенном на металлический блочный носитель сотовой структуры при $V = 2 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,18$ с.

При снижении времени контакта с 1,8 до 0,036 с наблюдалось падение превращения CH_4 от максимального значения до 38,6% при сохранении высокой селективности образования H_2 (100%) без выделения CO_2 . При $\tau = 1,8 - 0,18$ с селективность по СО не изменялась, сохраняя 100% значение, но при дальнейшем уменьшении времени контакта до 0,036 с показатели по СО снижались до 76,4%.

На 1,0% Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 на металлическом блочном носителе проведено каталитическое окисление метана при сохранении в исходной реакционной смеси соотношения $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$ с варьированием концентраций $\text{CH}_4 - 4,4, 16,0, 20,0$ и $34,0$, (%) при $T = 1173 \text{ K}$, $V = 1 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,36$ с. С увеличением концентрации исходного метана от 4,4 до 34,0% уменьшалось превращение CH_4 до 11,7% при сохранении максимальных 100 % значений по селективности образования H_2 и СО. Процесс осуществлялся без выделения CO_2 .

Следовательно, повышение концентрации метана в исходной реакционной смеси не способствовало увеличению его превращения, однако при переработке 4,4% CH_4 установлена 100% конверсия метана в синтез-газ с выделением 8,8% H_2 и 4,4% СО без следов CO_2 и с оптимальным соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2,0$.

В дальнейшем металлический блок с нанесенной на нее активной фазой был исследован в реакции парокислородной конверсии метана и определено влияние изменения соотношения $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в исходной реакционной смеси и времени контакта при $T = 1123 \text{ K}$. Как видно из таблицы 1, при объемной скорости $1 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ с увеличением содержания паров воды конверсия CH_4 изменялась от 50,0% при соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ с постепенным увеличением до 58,1% при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ и дальнейшим уменьшением до первоначального значения 50,0% при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$. Селективность по H_2 и СО при всех соотношениях была равна 100% значению. Соотношение H_2/CO колебалось в пределах 5,4 – 9,3.

С целью повышения показателей процесса была снижена объемная скорость до $1 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при сохранении всех остальных параметров. С увеличением в системе паров воды от соотношения $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ до $1 : 3$ конверсия метана повышалась от 70,0% до 100% и в дальнейшем уменьшалась до 83,1% при соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:5$. Селективность по H_2 и СО при всех соотношениях была равна 100%. Соотношение H_2/CO повышалось от 5,1% до

13,3% при увеличении количества в реакционной системе паров воды. Установлено, что с уменьшением объемной скорости до $V = 1 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ все показатели процесса повышаются, причем при $T = 1123 \text{ K}$, $\tau = 3,6 \text{ с}$ и соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ достигается полное превращение метана с 100% селективностью по H_2 и CO .

Таблица 1 - Показатели парокислородной конверсии метана при различном содержании паров воды в исходной смеси на 1,0% Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторе, нанесенном на металлический блок

Соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$	Содержание продуктов реакции на выходе, %			X_{CH_4} , %	S_{H_2} , %	S_{CO} , %	H_2/CO
	C_{CH_4}	C_{H_2}	C_{CO}				
$\tau = 0,36 \text{ с}, V = 1 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$							
1:1	8,0	24,0	4,0	50,0	100	100	6,0
1:2	7,0	27,0	4,5	56,2	100	100	6,0
1:3	6,8	27,6	3,0	57,5	100	100	9,2
1:4	6,7	27,9	3,0	58,1	100	100	9,3
1:5	8,0	24,0	4,4	50,0	100	100	5,4
$\tau = 3,6 \text{ с}, V = 1 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$							
1:1	4,8	33,6	6,5	70,0	100	100	5,1
1:2	2,6	40,2	8,0	83,7	100	100	5,0
1:3	0	48,0	5,6	100	100	100	8,6
1:4	1,3	44,1	5,2	91,8	100	100	8,4
1:5	2,7	39,9	3,0	83,1	100	100	13,3
Примечание – Исходная смесь: 16,0% CH_4 +8,0% O_2 +Ar+ H_2O , $T = 1123 \text{ K}$.							

Проведены исследования по определению влияния содержания нанесенной активной фазы катализатора на блочные металлические носители сотовой структуры и условий их активации на эффективность в реакции ПКК метана в синтез-газ с определением оптимального соотношения $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$.

В таблице 2 приведены результаты исследования процесса ПКК при $T = 1123 \text{ K}$, $\tau = 3,6 \text{ с}$, $V = 1 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ при варьировании концентрации активной фазы катализатора от 1,0% до 0,2%. Для исследований была выбрана серия Pt-Ru катализаторов на 2%Ce/($\theta+\alpha$) Al_2O_3 с общим содержанием металлов 0,2%, 0,5% и 1,0% с соотношением Pt-Ru = 1:1.

Таблица 2 – Влияние содержания Pt-Ru катализатора, нанесенного на металлический блочный носитель, на показатели процесса парокислородной конверсии метана

Соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$	Содержание продуктов реакции на выходе, %			X_{CH_4} , %	S_{H_2} , %	S_{CO} , %	H_2/CO
	C_{CH_4}	C_{H_2}	C_{CO}				
0,2% Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3							
1:1	4,0	36,0	3,5	75,0	100	100	10,3
1:2	3,0	39,0	5,7	81,2	100	100	6,8
1:3	0	48,0	6,9	100	100	100	6,9
1:4	2,0	42,0	5,7	87,5	100	100	7,3
1:5	3,0	39,0	3,6	81,2	100	100	10,8
0,5 % Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3							
1:1	4,8	33,6	6,5	70,0	100	100	5,1
1:2	2,6	40,2	8,0	83,7	100	100	5,0
1:3	0	48,0	5,6	100	100	100	8,6

1:4	1,3	44,1	5,2	91,8	100	100	8,4
1:5	2,7	39,9	3,0	83,1	100	100	13,3
1,0% Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)-Al ₂ O ₃							
1:1	4,4	34,8	4,6	72,5	100	100	7,5
1:2	2,8	39,6	6,5	82,5	100	100	6,1
1:3	0	48,0	6,0	100	100	100	8,0
1:4	1,8	42,6	5,5	88,7	100	100	7,7
1:5	2,8	39,6	3,5	82,5	100	100	11,3
Примечание - T = 1123 K, $\tau = 3,6$ с, V = $1 \cdot 10^3$ ч ⁻¹ , исходная смесь: 16,0% CH ₄ + 8,0% O ₂ + Ar + H ₂ O.							

Как видно из таблицы 2, при соотношении CH₄ : H₂O = 1 : 1 и 1 : 2 конверсия метана в среднем повышалась от 70,0% до 83,7%, проходя через максимум (100%) при соотношении CH₄ : H₂O = 1 : 3. При дальнейшем повышении содержания паров воды в исходной смеси до соотношения CH₄ : H₂O = 1 : 5 конверсия метана уменьшалась до 81,2-83,1%. При всех соотношениях селективность по H₂ и CO достигала максимального 100% значения, однако только при соотношении CH₄ : H₂O = 1 : 3 происходило также и полное превращение исходного метана.

Далее проведено исследование 0,2% Pt-Ru мелкодисперсного катализатора на ($\theta+\alpha$)-Al₂O₃, модифицированного 2%Ce, в процессе паровой конверсии 4,0% CH₄ при варьировании концентрации паров воды в реакционной смеси при температуре 1123 K, $\tau = 3,4 - 5,7$ мс, V = $628 - 1047 \cdot 10^3$ ч⁻¹.

Из данных таблицы 3 видно, что при соотношении CH₄ : H₂O = 1 : 1 и 1 : 2,3 концентрация водорода на выходе составляла 3,9 и 3,0% без выделения CO и CO₂, при этом конверсия CH₄ не превышала 63,2 – 65,0%, а селективность по H₂ – 51,4 – 38,4%. Далее при увеличении соотношения до CH₄ : H₂O = 1 : 3,2 повышалась концентрация выделяемого H₂ до 3,7%, в продуктах появлялся CO (1,7%), а соотношение H₂/CO = 2,2, конверсия CH₄ увеличивалась до 80,0%, селективности по H₂ и CO повышались до 38,5 и 99,8%, соответственно. Увеличение соотношения CH₄ : H₂O до 1,0 : 4,0 и 1,0 : 5,0 привело к повышению концентрации H₂ до 12,0%, концентрация CO колебалась в пределах 1,1 – 1,4%, а соотношение H₂/CO = 11,0 и 8,6, обнаружены следы CO₂. Конверсия CH₄ и селективность по H₂ резко повышались до 100%, селективность по CO сохранялась в пределах 99,7-98,2%. Дальнейшее увеличение соотношения до 1,0 : 6,0 и 1,0 : 8,6 приводило к уменьшению концентрации H₂ до 9,0%, а CO - до 1,4–0,8%, при этом соотношение H₂/CO изменялось от 6,4 до 11,2. Наблюдалось 100% значение конверсии CH₄, а селективность по H₂ падала до 75,0% при сохранении показателей по CO. Дальнейшее обогащение парами воды исходной реакционной смеси до соотношения CH₄ : H₂O = 1,0 : 10,0 привело к падению степени превращения исходного метана и уменьшению концентрации H₂ и CO до 7,2 и 0,2%, соответственно, но при сохранении значений селективности по H₂ и CO. При этом в продуктах реакции получена обогащенная водородом смесь с соотношением H₂/CO = 36.

Таким образом, в паровой конверсии метана максимальная концентрация H₂ в совокупности с CO достигалась при соотношении CH₄ : H₂O = 1 : 4,0 и 1 : 5,0 на 0,2% Pt-Ru (2:1)/2%Ce/($\theta+\alpha$)-Al₂O₃ катализаторе при T = 1123 K, $\tau = 0,0034 - 0,0057$ с.

Проведение сравнительных опытов по СКО, ПК и ПКК является не случайным. Добавление паров воды в реакционную смесь способствует снижению зауглероживания катализаторов. Кроме того, в современных установках при давлении 2 МПа и выше остаточное содержание метана после ПК составляет 8 - 10%. Для достижения остаточного содержания CH₄ около 0,5% конверсию ведут в две стадии: первая стадия - паровая конверсия под давлением, вторая стадия - паровоздушная конверсия с использованием кислорода воздуха. При этом получается синтез-газ стехиометрического состава и отпадает необходимость в разделении продуктов. Процессы конверсии CH₄ водяным паром и кислородом протекают с различным тепловым эффектом: реакции паровой конверсии

эндотермические, реакции кислородной конверсии экзотермические. Выделяющейся теплоты достаточно не только для автотермического осуществления кислородной конверсии, но и для покрытия расхода теплоты на эндотермические реакции паровой конверсии. Поэтому конверсию CH_4 целесообразно проводить смесью окислителей. Автотермический процесс (без подвода теплоты извне) может быть осуществлен путем сочетания конверсии CH_4 в соответствии с экзотермической реакцией и эндотермической. Капитальные затраты на производство 1 т H_2 примерно на 5-10% ниже, чем при паровой конверсии газа.

Таблица 3 - Влияние концентрации паров воды в исходной смеси на показатели процесса ПК на 0,2% Pt-Ru (2:1)/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторе

Соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$	Содержание продуктов реакции на выходе, %				X_{CH_4} , %	S_{H_2} , %	S_{CO} , %	H_2/CO
	C_{CH_4}	C_{H_2}	C_{CO}	C_{CO_2}				
1,0:1,0	1,47	3,9	0	0	63,2	51,4	0	0
1,0:2,3	1,4	3,0	0	0	65,0	38,4	0	0
1,0:3,2	0,8	3,7	1,7	0,0025	80,0	38,5	99,8	2,2
1,0:4,0	0	12,0	1,1	0,0025	100	100	99,7	11,0
1,0:5,0	0	12,0	1,4	0,025	100	100	98,2	8,6
1,0:6,0	0	9,0	1,4	0,03	100	75,0	97,9	6,4
1,0:8,6	0	9,0	0,8	0,005	100	75,0	99,4	11,2
1,0:10,0	0,77	7,2	0,2	0,0025	80,7	74,3	98,7	36,0

Примечание - $T = 1123 \text{ K}$, $\tau = 0,0034 - 0,0057 \text{ с}$, $V = 628 - 1047 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, 4,0% CH_4 в исходной смеси.

Нами проведено сравнение активности разработанных низкопроцентных 0,2 - 1,0 % Pt-Ru /2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторов в окислительном превращении 2,0 - 4,0% CH_4 при $T_{\text{восст.}} = 1173 \text{ K}$, $T_{\text{реак.}} = 1073 - 1173 \text{ K}$, $V = 1 - 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,004 - 0,04 \text{ с}$ в процессах СКО, ПКК и ПК метана.

Как видно из таблицы 4, все процессы протекают при высоких объемных скоростях при варьировании температуры от 1073 до 1173 К. Во все процессах происходит полное превращение исходного метана со 100%-ым значением конверсии в синтез-газ без выделения нежелательного CO_2 на 0,2 - 1,0 % Pt-Ru /2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторах. Процесс СКО протекает с оптимальным соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2,0$. В дальнейшем при добавлении в реакционную систему незначительных количеств паров воды данное соотношение увеличивается до 3,0 с повышением концентрации H_2 до 6,0% как при объемной скорости $9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ при 1123 К, так и при $1 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ при понижении температуры на 100°C по сравнению с процессом СКО. Удаление из реакционной смеси малых количеств окислителя (кислорода) в паровой конверсии метана приводит к дальнейшему увеличению концентрации выделенного H_2 до 12,0% при повышении соотношения $\text{H}_2/\text{CO} = 11,0$.

Таким образом, найдены оптимальные условия превращения метана в синтез-газ в процессах СКО, ПКК и ПК при высоких объемных скоростях со 100%-ым превращением метана на 0,2 - 1,0 % Pt-Ru /2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторах.

Таблица 4 - Окислительное превращение 2,0 - 4,0% CH_4 на 0,2 - 1,0 % Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторах в процессах селективного каталитического окисления, парокислородной и паровой конверсии метана в синтез-газ

Процесс, $T, \text{ K}$	Активная фаза на 2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3	$V, \text{ ч}^{-1}$; $\tau, \text{ с}$	Соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	X_{CH_4} , %	S_{H_2} , %	S_{CO} , %	H_2/CO
СКО	1,0 и 0,2 ат. %	$9 \cdot 10^5$	2,0 : 1,0 : 0	100	100	100	2,0

при 1173	Pt :Ru	0,004		100	100	100	2,0
ПКК при 1073	1,0 ат. % Pt :Ru	$1 \cdot 10^5$; 0,036	2,0 : 1,0 : 2,0	100	100	100	4,0
ПКК при 1123	1,0 ат. % Pt : Ru	$9 \cdot 10^5$; 0,004	2,0 : 1,0 : 2,0	100	100	100	3,0
ПК при 1123	0,2 ат. % Pt : Ru	$7 \cdot 10^5$; 0,005	1,0 : 0 : 4,0	100	100	99,7	11,0
Примечание - $V = 1 - 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,004 - 0,04 \text{ с}$, $T_{\text{восст.}} = 1173 \text{ К}$, $T_{\text{реак.}} = 1073 - 1173 \text{ К}$.							

Литература

1. Арутюнов В.С, Крылов О.В. Окислительные превращения метана. - М.: Наука, 1998. - 361 с.
2. Крылов О.В. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Химия, 2003. -589 с.
3. Pantu P., Gavalas G.R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts // Appl. Catal. A: General. 2002. Vol.223, №1. P.253-260.
4. Крылова А.Ю., Козюков Е.А. Получение жидких углеводородов из природного газа // Газохимия. 2008. №1. С.66-70.
5. Павлова С.Н., Сазонова Н.Н., Садыков В.А., Снегуренко О.И., Рогов В.А., Мороз Э.М., Золотарский И.А., Симаков А.В., Пармон В.Н. Селективное каталитическое окисление метана в синтез-газ на нанесенных смешанных оксидах, содержащих Ni и Pt. // Кинетика и катализ. 2004. Т.45, №4. С.622-631.

МЕТАННЫҢ БУОТТЕКТІ КОНВЕРСИЯСЫ МЕН ТАЛҒАМДЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ТОТЫҒУҒА АРНАЛҒАН ҰЯЛЫ БЛОКТЫ ТАСЫМАЛДАҒЫШТАРҒА ҚОНДЫРЫЛҒАН Pt-Ru КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

С.А. Тунғатарова, Т.С. Байжуманова

Метанның талғамды каталитикалық тотығуы және буоттекті конверсиясы процестері үшін металды блокты тасымалдағыштарға қондырылған асыл металдар негізіндегі төмен пайызды катализаторларды зерттеуінің нәтижелері көрсетілген. CH₄-ның синтез-газға дейін тотығу реакцияларында блокқа қондырылған катализаторлардың құрамы мен тиімді концентрацияларының нәтижелілікке әсері анықталды.

Pt-Ru CATALYSTS OVER CELLULAR BLOCK CARRIERS FOR SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION AND VAPOR-OXYGEN CONVERSION OF METHANE

S.A. Tungatarova, T.S. Baizhumanova

Results of research of the processes of selective catalytic oxidation and vapor-oxygen conversion of methane on low-percentage catalysts on the basis of the precious metals supported on metal block carriers were presented. The influence of composition and optimum concentration of catalysts over the block on efficiency in reactions of oxidation of CH₄ into synthesis-gas were determined.