

Газовая сера: проблемы и пути решения

Эта статья содержит сведения из биографии изобретателя производства элементарной серы из сероводорода Карла Фридриха Клауса. Цель статьи – познакомить читателя с его жизнью, которая практически не освещена в русскоязычной и зарубежной литературе.

УДК 661.214

Карл Фридрих Клаус – изобретатель процесса производства элементарной серы из сероводорода

И.А. ГОЛУБЕВА, д.х.н., проф. кафедры газохимии

П.А.Ф. ГЕЯСИ, студентка

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 65, корп. 1). E-mail: Golubevaia@gmail.com

Описаны этапы создания процесса Клауса. Рассмотрены основные области применения элементарной серы и продуктов на ее основе. Приведены сведения из биографии изобретателя процесса производства серы Карла Фридриха Клауса.

Ключевые слова: сера, процесс Клауса, окисление серы, производство серы, Карл Фридрих Клаус, биография.

подавляющее количество газовой серы выпускается по известному методу Клауса. На большинстве заводов единственным или основным процессом превращения H_2S в серу является процесс Клауса; остальные процессы представляют собой, как правило, различные варианты стандартного процесса Клауса.

Этот процесс, основанный на окислении сероводорода до серы, назван по имени известного химика Карла Фридриха Клауса. Немец по происхождению, англичанин по гражданству и по стране, в которой он провел большую часть своей жизни, запатентовал этот метод в 1883 году (Patent Applications 3608 (1882), 5070 (1883), 5939 (1883)).

В первоначальном варианте получение серы методом Клауса предназначалось для удаления сероводорода, который получали при переработке аммиачной воды в сульфат аммония; H_2S сжигался в присутствии кислорода воздуха на катализаторах и переводился в серу.

Этот способ был использован под названием «Клаус-Шанц-процесс» для получения серы из H_2S , образующегося при производстве соды по методу Леблана. Основным аппаратом в данной технологии был реактор с жаропрочной футеровкой, заполненный зернистым катализатором-бокситом.

Позднее метод Клауса стали применять при переработке сероводорода, выделяемого в процессе очистки при-

родного газа. В настоящее время используются различные модификации процесса Клауса. В первоначальном процессе сероводород и определенное количество воздуха, содержащего стехиометрическое количество кислорода, сжигалось в огнеупорной печи, заполненной бокситным катализатором. Полученные при этом газы охлаждались до температуры конденсации серы.

Прямая реакция в таком равновесии является экзотермической. Поскольку теплота реакции рассеивалась благодаря получению серы, температура в массе катализатора стабилизировалась в диапазоне 200–350°C. При такой температуре равновесная конверсия сероводорода в серу составляла всего 80–90% даже при очень низкой объемной скорости подачи сероводорода.

В модифицированном варианте, предложенном в 1937 году, проводят две стадии окисления – термическую и каталитическую.

В последующие годы каталитическая стадия окисления была разделена на две ступени. Первые промышленные

Рис. 1

Применение серной кислоты

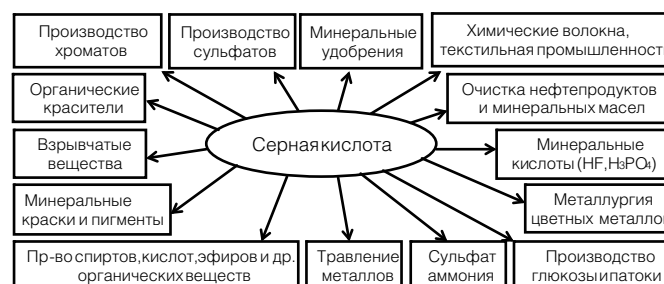
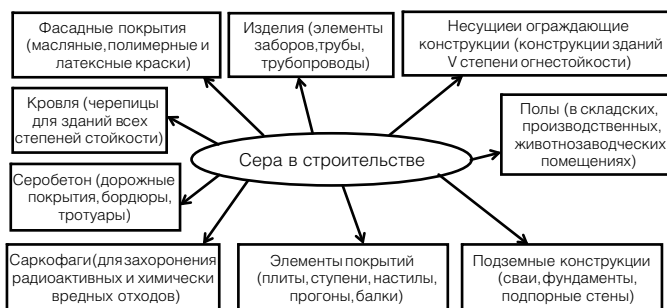




Рис. 2

Применение серы в строительстве



установки процесса были пущены в 1950-х годах, в эти годы началось широкое внедрение процесса в связи с разработкой газовых и неф-тяных месторождений, содержащих в своем составе сернистые соединения.

Газовая сера находит широкое применение в различных областях. Основное количество серы применяется в виде серной кислоты, области использования которой весьма разнообразны. Значительная часть ее идет на производство минеральных удобрений, красителей, химических волокон. Она применяется для различных технологических целей в металлургии, химической, текстильной, пищевой, целлюлозно-бумажной, горно-добывающей и других отраслях промышленности (рис. 1).

Большое количество серы потребляет фармацевтическая промышленность для приготовления различных лекарственных препаратов. Серу применяют для вулканизации каучуков, для изготовления черного пороха, спичек, бенгальских огней.

Широко применяется сера в животноводстве. Кормовая сера играет важную роль в выработке энергии, синтезе коллагена, который образует основу для костей, кожи, волокнистых тканей, шерсти и пера, копыт. Сера активизирует пищеварение и обмен веществ, нормализует теплообмен, свертывание крови, оказывает противопаразитное, очищающее действие.

Многотоннажные области применения серы – технология стройиндустрии и дорожное строительство (рис. 2).

Установлены явные преимущества серосодержащих материалов по сравнению с традиционными.

Использование товарной серы в строительной индустрии в настоящее время является наиболее перспективным направлением для расширения рынка сбыта и утилизации огромных объемов нереализованной продукции.

К.Ф. Клаус совершил важнейшее открытие для всего человечества, изобретая процесс окисления газа в серу, что позволило не допустить существенного выброса сероводорода в атмосферу. Отсутствие подобного процесса могло бы привести к экологической катастрофе, поэтому изобретение Клауса должно восприниматься с благодарностью не одним поколением людей. К сожалению, о жизни самого ученого известно крайне мало, что несправедливо с учетом его огромного вклада в науку и газопереработку. Мы попытались по крупицам собрать информацию о его родословной, образовании, научной деятельности и личной жизни.

Карл Фридрих Клаус родился 9 ноября 1827 года в городе Касселе, население которого на тот момент составляло 30 тыс. жителей. Он был первенцем четы начальника княжеской почты Кристиана Клауса и его жены Элизы, урожденной Шанц. Кристиан Клаус, сын школьного учи-

теля, родился 5 мая 1795 года в Менсгаузене и умер 13 октября 1834 года в Шмалькальдане; его жена Элиза родилась 20 декабря 1799 года в Рабольдгаузене и умерла 14 января 1859 года в Марбурге.

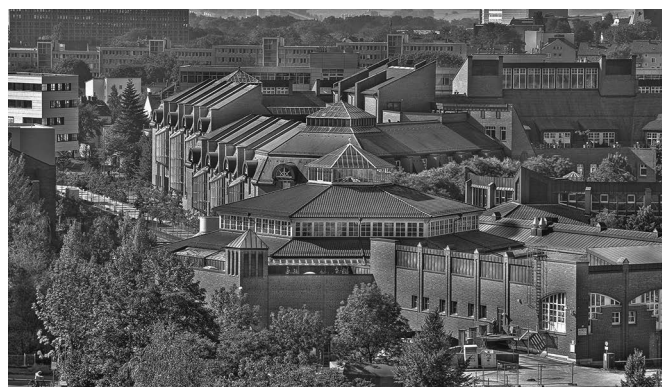
В 1830 году в семье Клаусов на свет появился второй сын, названный Вильгельмом Генрихом. Семья проживала в самом центре города по адресу Кёнигплац, 160. В настоящее время Кассель расположен вблизи от географического центра Германии и имеет население около 200 тыс. человек.

В 1832 году Кристиан Клаус получил должность в небольшом городке Шмалькальдене в 94 км к юго-востоку от Касселя. Семья поселилась по адресу Штайнгассе, 357 в левом углу площади в центре города Зальцбрюкке, существующего и поныне. В Шмалькальдене у пары родилось еще двое детей.

Четвертый ребенок, Людвиг Эрнст, появился на свет спустя шесть месяцев после смерти отца. После смерти мужа вдова Клауса переехала с сыновьями в Марбург, подучивший известность благодаря местному университету [1]. Марбургский университет имени Филиппа (нем. Philipps-Universität Marburg) – первый протестантский университет Германии, основанный в 1527 году гессенским ландграфом Филиппом Великодушным в Марбурге. В 30-х годах XVIII века в Марбургском университете преподавал немецкий ученый-энциклопедист, философ, юрист и математик Кристиан фон Вольф. В 1736–1739 годы его учениками были студенты университета М.В. Ломоносов и Д.И. Виноградов (создатель русского фарфора). Братья Гримм, Якоб и Вильгельм, немецкие лингвисты и исследователи немецкой народной культуры, собиравшие фольклор и опубликовавшие несколько сборников под названием «Сказки братьев Гримм», которые стали весьма популярными, также были выпускниками Марбургского университета.

Именно Марбургский университет стал для К.Ф. Клауса альма-матер. Там с ноября 1846 года он начал изучение естественных наук на курсе Ausbildung (Natur-W.), являвшемся своего рода подготовительным. С декабря 1846 года Клаус стал изучать химию.

После зимнего семестра 1847/48 года будущий ученый покинул университет и на некоторое время переехал в Северную Америку, однако вновь был зарегистрирован в качестве студента в Марбурге 8 ноября 1848 года. В последний раз его имя в списках студентов можно увидеть во время зимнего семестра 1849/50 года. По всей видимости, он не стал продолжать обучение для получения докторской степени. Интересно отметить, что Джон Тиндаль (физик, 1820–1893) и Эдуард Франкленд (химик, 1825–1899) были студентами в Марбурге в то же время, что и Клаус, тогда как профессор Роберт Бунзен (1811– 1899) преподавал в университете физику и химию.



Город Кассель, Германия

Обучение К.Ф. Клауса в Марбурге объясняет, почему он упоминается как «химик из Марбурга, из провинции Гессен-Нассау, ныне представляющий Мидлсбро-он-Тис в Англии», в «Официальном журнале Королевского правительств в Постдаме и Берлине» от 30 сентября 1870 годы (в это время он подал заявку на патент в Германии на производство сульфидов калия и натрия).

Летом 1852 года Клаус переехал в Англию, где подал прошение о получении гражданства, которое ему предоставили в декабре 1855 года после истечения трехлетнего периода ожидания. С этого момента в официальных бумагах ученого звали Чарльзом Фредериком Клаусом.

К.Ф. Клаус хотел утвердиться в качестве «химика-производителя». В это время он уже был женат на Мэри Браун, родившейся в Йоркшире. У пары было пятеро детей: Паулина (родилась 7 июля 1855 года, Ливерпуль), Элизабет (21 июля 1857 года, Лэтчфорд), Уильям Генри (4 апреля 1860-го, Уоррингтон), Карл Фридрих (14 октября 1861-го, там же) и Катерина Луиза (10 июля 1868 года, Мидлсбро).

Разные места рождения детей объясняются частыми переездами семьи. До 1871 года Клаусы жили в Гроув Хилл Мартон в Мидлсбро, в 1876-м – в лондонском Сити (деловой район Лондона), где, вероятно, располагался офис Клауса. В патенте за 1895 год местом жительства указан город Хаммерсмит, тогда как в патенте за 1898 год – город Ганнерсбери. Всего в Англии можно насчитать 11 адресов, где жил К.Ф. Клаус.

Жена Карла Фридриха Клауса, Мэри Клаус, скончалась в немецком городе Висбадене на 55-м году жизни 25 апреля 1880 года. Там она прожила несколько лет с дочерьми Паулиной и Элизабет.

Примечательно, что Карл Фридрих Клаус-младший выбрал стезю отца и стал химиком. Он изучал химию в Мюнхенском технологическом университете, о чем свидетельствует его фамилия в списке членов Немецкого химического сообщества на собрании 1 декабря 1885 года в Мюнхене. Как и отец, он был членом Химической промышленной организации в 1898 году. Клаус-младший был упомянут в списке членов этой организации как специалист по электрохимии и металлургии в Clifton Junction, Манчестер. Он ушел из жизни в 1904 году в Западном Дерби, пригороде Ливерпуля.

14 июня 1900 года овдовевший К.Ф. Клаус-старший вторично женился в возрасте 72 лет, венчание прошло в лондонском округе Хаммерсмит. Его второй женой стала до этого незамужняя Каролина Берри, которой на тот момент было 48 лет. Они жили по адресу: Годолфин Роуд, 110. В свидетельстве о браке Клауса графа «род деятельности» содержала запись «химические исследования», там же было приведено имя его отца – Кристиана Клауса и отца его супруги – Томаса Берри.

29 августа 1900 года К.Ф. Клаус-старший скончался в Ганнерсбери в доме 9 по Оксфорд Роуд. Согласно его завещанию, и сбережения, и недвижимое имущество – все отходило жене, Каролине Клаус, которая, как мы помним, была гораздо моложе своего супруга. Она скончалась в 1926 году [2].

В настоящее время потомки К.Ф. Клауса живут не только в Англии, но и в Германии, так, например, его старшая дочь Паулина после смерти матери продолжала жить в Висбадене, в 1882 году вышла замуж за Фридриха Лютера Росера, химика и владельца отеля, у них было четверо детей, все они продолжали жить в Висбадене, где Паулина и умерла 20 января 1924 года.

Знакомясь с биографией великого химика Карла Фридриха Клауса – изобретателя современного способа получения газовой серы путем окисления сероводорода, необходимо помнить, что довольно длительное время его упорно путали (и продолжают до сих пор) с известным ученым Карлом Фридрихом Вильгельмом Клаусом (Carl Friedrich Wilhelm Claus). Долгое время в Википедии именно ему приписали изобретение способа получения газовой серы, а совсем недавно эти сведения появились и в статье об этом ученом. Он является современником героя нашей статьи, но даты его жизни и смерти (2 января 1835 года – 18 января 1899 года) – другие. В 1863 году он стал профессором зоологии в Марбурге, специализировался на морской зоологии, и его интерес был сосредоточен на ракообразных. Приведенный в вышеупомянутой статье портрет ученого принадлежит, увы, ему, а не нашему герою, представлен он в статье и как зоолог, и как химик – изобретатель метода производства газовой серы.

Довольно мало известно о профессиональной жизни нашего героя, К.Ф. Клауса-старшего, за исключением множества патентов, которые были поданы им на регистрацию начиная с 1855 года. Не все из них были зарегистрированы, так как часть патентов признавалась недействительной в связи с нехваткой средств для завершения работ или из-за отсутствия конечного результата. Это было связано с тем, что К.Ф. Клаусу в первые годы жизни в Англии приходилось бороться с безденежьем. Венцом тяжелого положения Клауса стало время, проведенное в тюрьме Ланкастера в 1860 году [3].

В одном из патентов К.Ф. Клаус значится консультирующим химиком. Вероятно, со временем он занял должность патентного агента (то есть патентного поверенного) в Лондоне. Он также работал с компанией «Аммиачная и щелочная очистка газа» (Ammonia Gas Purifying and Alkali) в Лондоне, где использовал свой патент по получению элементарной серы из сероводорода, извлекаемого из угольного газа. Эта компания была образована в 1881 году с целью приобретения четырех патентных прав, датированных 1877 и 1881 годами, а также использования процесса К.Ф. Клауса для очистки сырого каменноугольного газа путем применения газообразного аммиака. В этой компании К.Ф. Клаус работал как «промышленный химик» [4]. Его сын Уильям Генри Клаус был также промышленным химиком и директором компании Claus & Co Ltd. Aniline Dye and Chemical близ Манчестера в 1889 году.

Самым значимым из патентов К.Ф. Клауса является изобретение производства элементарной серы путем окисления сероводорода воздухом, обогащенным кисло-



Марбургский университет имени Филиппа



родом, при высоких температурах в печи Клауса с использованием катализаторов на основе оксидов металлов. Сегодня этот метод, претерпев значительные изменения [5], известен как процесс Клауса. Он широко применяется во всем мире, в основном на нефтеперерабатывающих заводах для окисления сероводорода, получаемого после гидроочистки сырой нефти и нефтепродуктов. Сероводород, извлекаемый из природного газа («кислый газ»), также окисляется до элементарной серы по методу Клауса, в результате чего получается очень чистая сера – «сера Клауса». Термин «процесс Клауса» был впервые использован в патенте GB189807269, представленном Владимиром фон Бараноффом, Юджином Хилдтом и Карлом Фридрихом Клаусом-старшим в 1898 году.

Следует отметить, что лишь в 1777 году Антуан де Лавуазье (1743–1794) в Париже установил элементарную природу серы в своих опытах по сжиганию [6]. Впервые молекула серы S₈ в растворе была правильно определена с помощью методов криоскопии и эбулиоскопии в 1890 году, а кристаллическая структура серы впервые была открыта в 1935 году с помощью рентгеновской дифракции на одном кристалле [7]. Тем не менее только в 1988 году было обнаружено, что сера Клауса и многие встречающиеся в природе кристаллы серы содержат следы молекул S₇, встроенные в кристаллическую структуру молекул S₈. Именно эта молекула (S₇), содержание которой не превышает 0,5 %, отвечает за хорошо известный ярко-желтый цвет чистой элементарной серы, полученной из жидкой и газообразной серы.

Перед тем как обратиться к изучению химии серы, Клаус-старший в начале 1870-х годов подал патент об изготовлении кирпичей из шлака. В это время он мог трудиться в металлургической промышленности в Мидлсбро. По-видимому, ранее он уже был связан с промышленностью в Лейблане, так как запатентовал процесс получения хлора в 1867 году. В номере London Gazette, датированном 29 августа 1876 года, К.Ф. Клаус назван одним из трех изобретателей «улучшений в производстве солей бария и других солей, которые также применимы в получении серебра из сербросодержащего колчедана».

К.Ф. Клаус продолжал изучение серы и ее соединений, в 1877–1899 годах получил ряд патентов, связанных с этим направлением и включающих работы по получению краски на базе сульфида цинка и сульфата бария, производству сульфида и других соединений цинка, получению серы из сероводорода и ряд других.

По большому количеству мест проживания в Англии можно предположить, что К.Ф. Клаус-старший не имел постоянного места работы и трудился по краткосрочным договорам. Нельзя сказать с точностью, какое из изобретений принесло Клаусу наибольший доход, позволивший приобрести несколько домов.

Жизнь Карла Фридриха Клауса нельзя назвать беззаботной. На его пути встречались трудности и невзгоды. Однако упорной работой ему удалось их преодолеть и обессмертить свое имя, оставив потомкам широкий спектр изобретений в области химии [8]. **НТХ**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steudel R., West L. «Vita of Carl Friedrich Claus, inventor of the Claus Process», Technical Report, январь, 2015.
2. Steudel R., West L. «The Life of Carl Friedrich Claus: A German–British Success Story», RSC Historical Group newsletter, № 68, 2015, с. 10.
3. London Gazette, 4 декабря 1860.
4. London Standard, 10 декабря 1881.
5. Schreiner B., Chemie in unserer Zeit, 2008, 42, 378–392; Piiplu A., O. Saur, J.–Lavalley C., Legendre O., Nidez C., Catal. Rev., – Sci. Eng., 1998, 40, 409–450;
6. W. Nehb, K. Vydra in Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A25 (Weinheim: VCH, 1994), 507–567.
7. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Schwefel, Teil A, Lieferung. 3 (Weinheim: VCH, 1953), 728–729.
8. Donohue J., The Structures of the Elements (New York: Wiley, 1974), 328.
9. Steudel R., West L. The Life of Carl Friedrich Claus: A German–British Success Story, RSC Historical Group newsletter, № 68, 2015, с. 11–12.

CARL FRIEDRICH CLAUS – INVENTOR OF ELEMENTAL SULFUR FROM HYDROGEN SULPHIDE PRODUCTION PROCESS

GOLUBEVA I.A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Department of Gaschemistry

GEYASI P.A.F., Student

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University) (65, korp.1, Leninskiy prosp., 119991, Moscow, Russia).

E-mail: Golubevaia@gmail.com

ABSTRACT

The stages of creating Claus process are described. The basic applications of sulfur gas are considered. The information about inventor of the gas sulfur production process Carl Friedrich Claus's biography is given.

Keywords: sulfur, Claus process, sulfur oxidation, sulfur production, Carl Friedrich Claus, biography.

REFERENCES

1. Steudel R., West L. Vita of Carl Friedrich Claus, inventor of the Claus Process. Technical Report, 2015.
2. Steudel R., West L. The Life of Carl Friedrich Claus: A German–British Success Story. RSC Historical Group newsletter, 2015, no. 68, p. 10.
3. London Gazette, 1860.
4. London Standard, 1881.
5. B. Schreiner, Chemie in unserer Zeit, 2008, 42, 378–392; A. Piiplu, O. Saur, J.–C. Lavalley, O. Legendre, C. Nidez, Catal. Rev., – Sci. Eng., 1998, 40, 409–450; W. Nehb, K. Vydra in Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A25 (Weinheim: VCH, 1994), 507–567.
6. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., „Schwefel“, Teil A, Lieferung. 3 (Weinheim: VCH, 1953), 728–729.
7. Donohue J. The Structures of the Elements. New York, Wiley Publ., 1974. 328 p.
8. Steudel R., West L. The Life of Carl Friedrich Claus: A German–British Success Story. RSC Historical Group newsletter, 2015, no. 68, pp. 11–12.