



Lucio Forni
Dipartimento CFE
Università di Milano
lucio.forni@unimi.it

RECENTI SVILUPPI DEI CATALIZZATORI INDUSTRIALI PER LA SINTESI DELL'AMMONIACA

La produzione mondiale di ammoniaca mediante il processo Haber-Bosch crebbe continuamente in modo impressionante, da poche kt/a del 1913 a quasi 150 Mt/a del 2008. Nonostante ciò, il catalizzatore rimase sostanzialmente immutato per molti decenni rispetto alla formulazione iniziale. Solo dopo il 1970 si ebbero alcuni miglioramenti considerevoli. Sul catalizzatore Ru/C un recentissimo miglioramento è stato introdotto da un gruppo di ricerca italiano. La presente rassegna richiama tutte queste recenti innovazioni del catalizzatore, che rappresenta il cuore del processo di scala più grande della chimica industriale.

La scoperta epocale di F. Haber, nei primi anni del secolo XX, del primo catalizzatore efficiente per la fissazione dell'azoto atmosferico, accompagnata dal fondamentale contributo ingegneristico di C. Bosch e sperimentale di A. Mittasch, portò alla messa in marcia, nel 1913 presso Basf, del primo impianto industriale per la sintesi dell'ammoniaca, operante a 600 °C e 200 atm. Da allora la produzione mondiale di ammoniaca ha avuto una crescita spettacolare, dalle poche kt/a del 1913 ad un volume prossimo a 150 Mt/a nel 2008, in crescita costante, con reattori che, dalle 25 t/d del 1913, hanno ora una produttività standard di 2.000 t/d, superando ultimamente le 3.500 t/d e tendendo alle 5.000 t/d. Tuttavia, nonostante una crescita così impressionante della produzione di ammoniaca, il catalizzatore di sintesi non ha subito una variazione altrettanto significativa, rimanendo essenzialmente lo stesso messo a punto, a partire dalla scoperta di Haber, dall'immane lavoro di Mit-

tasch, che, dal 1908 al 1912, sperimentò un numero incredibile di formulazioni, che già superavano le 2.500 alla fine del 1910, giungendo alla conclusione che la migliore fosse a base di ferro, ottenuto per riduzione da una magnetite di Gallivara (Svezia). Mittasch stesso riconobbe che il suo risultato fosse da assegnare alla natura e concentrazione di particolari impurezze, al momento non completamente note, contenute in quel minerale. Le successive ricerche sul catalizzatore condussero però solo a miglioramenti pratici relativamente marginali, almeno sino agli anni attorno al 1980.

Gli sviluppi sostanziali del processo di sintesi, che portarono in quasi un secolo al suddetto enorme incremento della produttività, furono infatti essenzialmente di carattere meccanico-ingegneristico, soprattutto sul disegno del reattore, sull'uso di pressioni molto più alte, sul più efficiente scambio termico tra gas reagenti e gas fresco alimentato, sull'introduzione del flusso radiale, anziché longitudinale, dei

Relazione presentata alla conferenza "Cent'anni della Società Chimica Italiana e della prima sintesi dell'ammoniaca". Bologna, 18 marzo 2009.

gas reagenti attraverso il letto catalitico e sulla riduzione delle dimensioni delle particelle catalitiche, con incremento dell'accessibilità dei reagenti ai siti attivi catalitici.

Catalizzatore a base di Fe da magnetite

Il catalizzatore tradizionale [1] si ottiene industrialmente fondendo la magnetite (Fe_3O_4), aggiungendo i precursori dei promotori desiderati e colando il fuso perché si solidifichi. Il solido raffreddato è poi frantumato, setacciato alla pezzatura desiderata e infine ridotto, per trasformare l'ossido in Fe metallico. La riduzione può essere eseguita presso il fabbricante del catalizzatore e il catalizzatore così pre-ridotto viene passivato mediante leggera ossidazione superficiale per il successivo trasporto e caricamento nel reattore di sintesi. Alternativamente il catalizzatore può essere ridotto direttamente in quest'ultimo con la stessa miscela di gas reagenti.

I promotori noti da più tempo sono gli ossidi di K, Ca e Al. Dal fuso ottenuto aggiungendo alla magnetite ossidi o carbonati di K e Ca si ottiene normalmente un catalizzatore $\text{Fe}(\text{K}_2\text{O}, \text{CaO})$ di area superficiale specifica (SSA) relativamente bassa e quindi di attività inferiore, ma soprattutto scarsamente resistente alla sinterizzazione; dal fuso ottenuto aggiungendo anche Al_2O_3 si ottiene un catalizzatore $\text{Fe}(\text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ di più alta SSA e quindi di attività maggiore e molto più resistente alla sinterizzazione. Il modello interpretativo classico ipotizza che l'allumina (Al_2O_3) depositata sulla superficie dei cristalliti di Fe ne riduca la velocità di sinterizzazione.

Un'estesa ricerca tendente al miglioramento del catalizzatore da magnetite venne condotta, a partire dal 1970 presso l'Istituto Donegani di Novara, da un gruppo di ricerca coordinato da N. Pernicone e G. Fagherazzi. Questo lavoro portò ad evidenziare che FeAl_2O_4 , che si forma durante la fusione della magnetite, non si riduce a 500 °C, lasciando nano-isole di alluminato all'interno dei cristalliti di Fe. Ciò causa un irrigidimento della struttura del catalizzatore, con conse-

guente più efficace riduzione della velocità di sinterizzazione del Fe e conservazione della più alta SSA e quindi maggiore attività specifica [2-4]. Peraltro la quantità di Al accoglibile nel reticolo cristallino della magnetite è limitata dalla scarsa sostituibilità di Fe^{3+} con Al^{3+} . Poiché una migliore efficienza del catalizzatore si può ottenere rendendo le nano-isole di alluminato più piccole possibile, questo risultato fu ottenuto mediante raffreddamento rapido (*quenching*) del fuso (1.700 °C) di magnetite [5]. In Fig. 1 si può vedere un esempio di apparecchiatura usata per la preparazione industriale del catalizzatore secondo la tecnologia tradizionale.

Il nuovo catalizzatore, che rappresentava un considerevole miglioramento del precedente, con un aumento del 90% della velocità di reazione, venne prodotto a Novara in molte tonnellate e impiegato con risultati eccellenti nell'impianto di tecnologia Fauser-Montecatini di S. Giuseppe di Cairo, presso Cairo Montenotte (Savona).

Catalizzatore a base di Fe da wüstite

A metà 1996 apparve una pubblicazione scientifica [6] di un gruppo di ricercatori dell'Università di Zhejiang (Hangzhou, Cina), nella quale si affermava che la magnetite non è il miglior precursore del Fe per il catalizzatore di sintesi dell'ammoniaca, poiché una migliore attività catalitica si può ottenere usando come precursore la wüstite (Fe_{1-x}O), promossa con gli stessi ossidi di K, Ca ed Al, praticamente alle stesse concentrazioni. Gli stessi autori ottennero poco dopo un brevetto [7], nel quale rivendicavano: 1) la possibilità di produrre il loro catalizzatore con la stessa tecnologia usata per produrre il catalizzatore da magnetite; 2) una produttività nella sintesi dell'ammoniaca del 40% superiore rispetto a quest'ultimo.

Questa pubblicazione ebbe l'effetto del classico sasso lanciato in piccionaia, poiché contraddiceva una convinzione e una prassi affermate da parecchi decenni e addirittura molti ricercatori contestarono i dati cinesi, talvolta anche piuttosto vivacemente. Tuttavia quel catalizzatore venne prodotto industrialmente in Cina e, usato in impianto industriale, confermò la maggiore attività rivendicata nel brevetto [7]. L'unico parametro non ancora certo è al momento la sua durata in condizioni operative, poiché il *batch* di prima carica non ha ancora completato il suo primo decennio di attività in moderni impianti industriali.

A questo punto un'estesa ricerca italiana venne iniziata congiuntamente presso le Università di Milano e di Venezia, mirante ad evidenziare in modo rigoroso le differenze tra le più importanti proprietà chimico-fisiche, di attività e di resistenza termica di uno dei migliori catalizzatori commerciali da magnetite, rispetto ad un catalizzatore prodotto industrialmente da wüstite, differenze a cui potessero essere attribuite le migliori prestazioni del secondo, rispetto al primo. I risultati di questa indagine [8] confermarono totalmente i dati dei ricercatori cinesi.

I vantaggi pratici del catalizzatore da wüstite, rispetto a quello da magnetite, sono numerosi:

1) la sua minore temperatura di riduzione (Fig. 2) consente un avviamento più rapido dell'impianto, anche nel caso in cui venga caricato un catalizzatore non pre-ridotto;

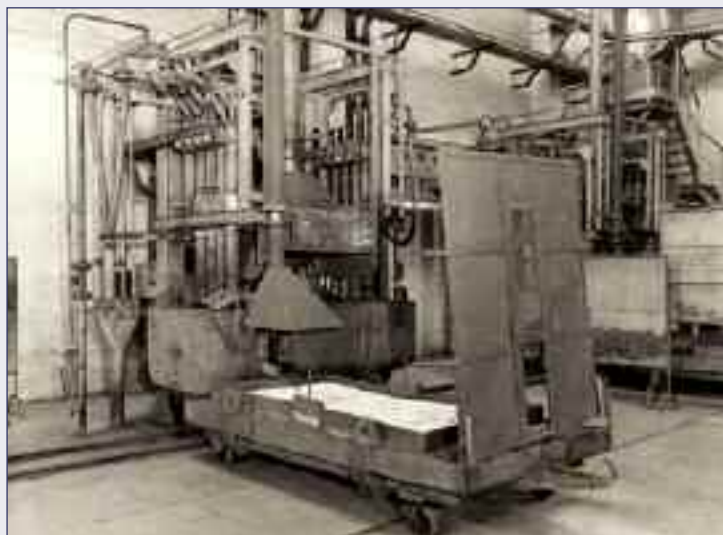


Fig. 1 - Esempio di apparecchiatura per la produzione industriale del catalizzatore da magnetite. Lo strato di colore chiaro sul carrello in primo piano è il fuso incandescente appena colato nella vasca

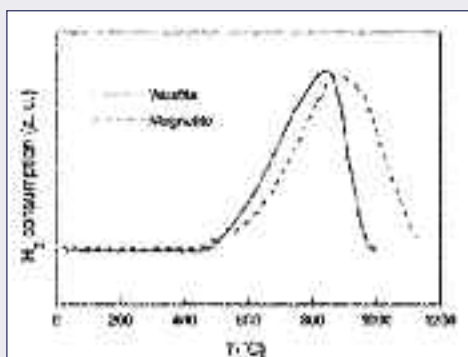


Fig. 2 - Curve di riduzione a temperatura programmata (TPR) dei catalizzatori da wüstite e da magnetite (da rif. 8)

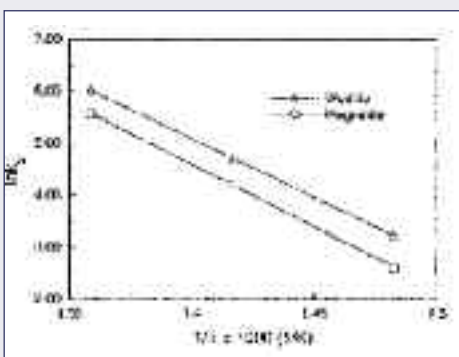


Fig. 3 - Grafico di Arrhenius per i catalizzatori da wüstite e da magnetite (a 100 bar e $H_2/N_2 = 3$) (da rif. 8)

2) la sua maggiore densità consente di caricare una maggiore quantità di catalizzatore nel reattore, con aumento dell'attività per unità di volume di letto catalitico;

3) la sua maggiore resistenza all'abrasione riduce la formazione di polveri nel caricamento del reattore;

4) la sua maggiore attività (Fig. 3) si traduce ovviamente in una maggiore produttività, a parità di volume di letto catalitico. Più specificatamente, nel campo di temperatura 400-460 °C, tipico dei moderni reattori di sintesi, la velocità di reazione sul catalizzatore da wüstite si è dimostrata sino al 70% superiore rispetto a quella sul catalizzatore da magnetite.

La maggiore attività del catalizzatore da wüstite è verosimilmente da ricondursi alla migliore dispersione degli ioni Ca^{2+} nella struttura di $Fe_{1-x}O$, il che stabilizza la fase wüstite sino a bassa temperatura e dà luogo ad un'alta dispersione di CaO (basico) nel catalizzatore finale.

Catalizzatore a base di Ru

I metalli del gruppo VIII-a, designati secondo la più moderna nomenclatura come appartenenti al gruppo 8 (Fe, Ru, Os), sono noti come ottimi catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca sin da quando Mitsch condusse la sua estesa ricerca presso Basf negli anni 1909-1912. Lo stesso Haber basò infatti le sue prime ricerche su un catalizzatore a base di osmio. Tuttavia, a parte la notevole velenosità dei composti di Os e la scarsa maneggevolezza di quest'ultimo, furono soprattutto la rarità e quindi il costo eccessivamente elevato di Os e Ru ad orientare la ricerca sul ferro. Ciononostante, data la sua molto maggiore attività rispetto al ferro, il rutenio rimase sempre oggetto di indagine nei decenni successivi, a differenza dell'osmio, che venne presto abbandonato.

Il problema di base per l'uso del rutenio rimase comunque sempre il costo. Un semplice calcolo economico infatti mostra che, a parità di volume di letto catalitico, il carico massimo ammissibile di rutenio nel letto stesso deve essere di almeno due ordini di grandezza inferiore a quello del ferro, perché esso diventi economicamente competitivo con quest'ultimo, nonostante il rutenio possa consentire una sostanziale riduzione della pressione di lavoro, a parità di velocità di reazione.

Infatti, per quanto riguarda la pressione di reazione, un altro semplice

calcolo mostra chiaramente come un suo dimezzamento, per esempio da 200 a 100 bar, consentirebbe di risparmiare, sulle sole spese di compressione della miscela gassosa reagente, circa 1 GJ di energia per tonnellata di ammoniaca prodotta.

Il modo universalmente impiegato in catalisi eterogenea per ridurre la concentrazione di un metallo attivo in un catalizzatore consiste nel disperdere il metallo stesso il più finemente possibile su un supporto adeguato di alta SSA. Tuttavia, nel caso del rutenio da usarsi per la sintesi dell'ammoniaca, il problema di

trovare un supporto adeguato rimase irrisolto almeno sino al 1980 e questa è la causa del mancato sviluppo del catalizzatore al rutenio sino a quella data. Infatti gli usuali supporti a base di ossidi acidi (allumina, silice, silice-allumina, zeoliti, ecc.) pur consentendo dispersioni molto elevate, deprimono l'attività catalitica alle alte conversioni, perché trattengono su di sé l'ammoniaca; gli ossidi basici (alcalino-terrosi, come MgO) sono stabili e non trattengono l'ammoniaca, ma sono incoerenti, cioè danno luogo a pastiglie molto friabili, assolutamente inadatte all'uso industriale; il carbone infine è instabile nelle condizioni di reazione, perché reagisce facilmente con l'idrogeno a dare metano. A questo proposito si deve anche ricordare che il rutenio è un ottimo catalizzatore di metanazione del carbone con idrogeno.

Nel 1979 apparve però un brevetto BP [9], nel quale veniva rivendicato un catalizzatore molto attivo e stabile, basato su Ru supportato su carbone ottenuto sottoponendo alcuni carboni attivi a speciali trattamenti ad alta temperatura. Questa scoperta permise di giungere in pochi anni al primo processo industriale basato su un catalizzatore diverso dal ferro [10]. Infatti Kellogg (poi Kellogg, Brown and Root) acquisì il brevetto BP e realizzò alcuni impianti per la sintesi dell'ammoniaca con catalizzatore al Ru/C, prodotto da Engelhard sulla ricet-

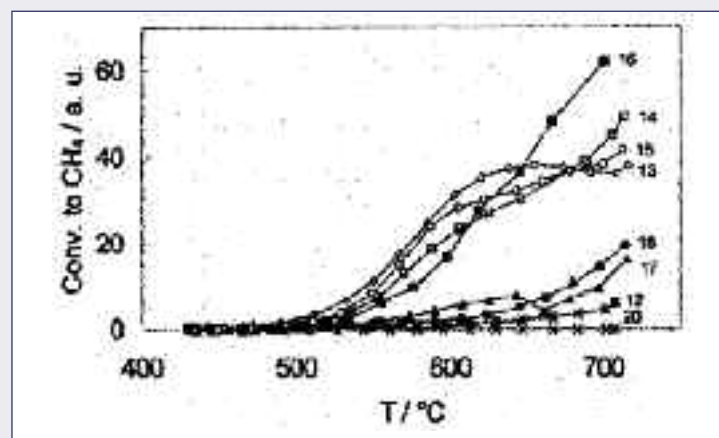


Fig. 4 - Diminuzione in funzione della temperatura della velocità di metanazione a 100 bar in flusso di $H_2/N_2 = 1,5$ (vol.) di catalizzatori Ru/C preparati con carbone attivo: non trattato (13, 14, 15, 16), trattato a 1.900 °C (17, 18), a 2.000 °C (12) e a 2.700 °C (20). I catalizzatori 12 e 20 hanno una SSA troppo bassa. I catalizzatori 17 e 18, pur avendo una SSA considerevole, non garantiscono ancora una resistenza sufficiente alla metanazione (da rif. 14)

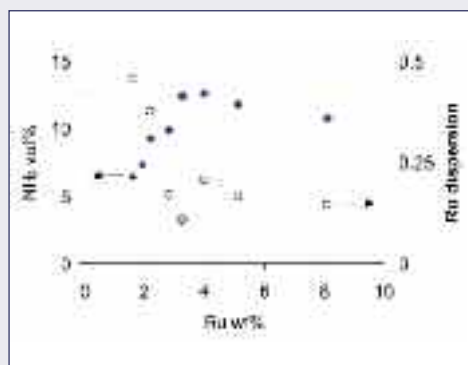


Fig. 5 - Attività catalitica e grado di dispersione del metallo in funzione della concentrazione di Ru nel catalizzatore Ru/C (da rif. 17)

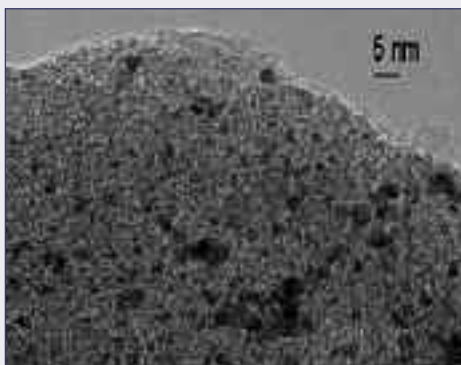


Fig. 6 - Micrografia HRTEM di un catalizzatore Ru/C ad alta dispersione del metallo (da rif. 16)

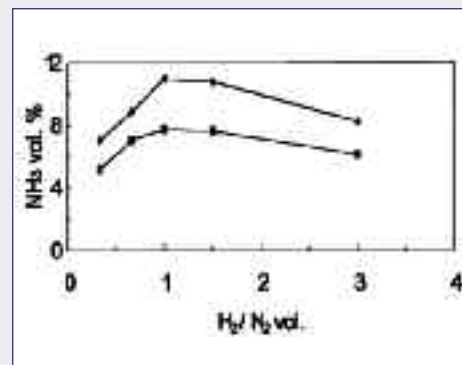


Fig. 7 - Attività catalitica di alcuni catalizzatori Ru/C in funzione del rapporto H₂/N₂ all'alimentazione (da rif. 14)

ta BP. Tuttavia in alcuni di questi impianti qualche anno più tardi vennero evidenziati alcuni problemi di stabilità del catalizzatore, poiché quanto più alta è la temperatura di pretrattamento del carbone, tanto maggiore diviene la sua stabilità alla metanazione, ma tanto minore diviene la sua SSA, con conseguente riduzione dell'attività (Fig. 4). Queste notizie stimolarono la ricerca sul catalizzatore Ru/C anche in laboratori accademici, per esempio presso l'Università di Varsavia [11-13].

Un'estesa indagine, del tutto indipendente, venne intrapresa anche presso l'Università di Milano, con lo scopo di mettere a punto un catalizzatore Ru/C non solo stabile e competitivo rispetto al catalizzatore al ferro, ma anche facilmente preparabile su grande scala mediante una normale procedura industriale.

I risultati di questo lavoro [14-21] permisero: a) di individuare un valido supporto a base di grafite ad alta SSA (300-400 m²/g), stabile nelle condizioni di reazione, b) di selezionare alcuni efficaci promotori e di ottimizzare la loro concentrazione, c) di ridurre il contenuto di Ru sino a un quarto del valore citato nei brevetti precedenti [9, 10] (Fig. 5).

Un esempio del grado di dispersione nanometrica del metallo in questo catalizzatore si può osservare in Fig. 6.

Un accurato studio cinetico della reazione di sintesi venne condotto per confronto tra uno dei migliori catalizzatori commerciali a base di Fe da magnetite, un catalizzatore industriale a base di Fe da wüstite e uno dei migliori catalizzatori a base di Ru/C preparati in questa ricerca. Vennero indagati i campi di temperatura da 370 a 460 °C, di pressione da 50 a 100 bar e del rapporto volumetrico di alimentazione H₂/N₂ da 0,3 a 3. Venne immediatamente confermato che il catalizzatore Ru/C si comporta meglio con un rapporto di alimentazione H₂/N₂ = 1,5 (Fig. 7), anziché pari al valore stechiometrico 3, considerato ottimale ed usualmente impiegato con il catalizzatore a base di Fe.

Per conseguenza, mentre l'interpretazione dei dati sperimentali ottenuti con i catalizzatori al Fe diede buoni risultati impiegando la classica equazione di Temkin-Pyzhev [22], per l'interpretazione dei dati ottenuti con il catalizzatore Ru/C si rese necessaria un'indagine più estesa, prendendo in considerazione alcuni modelli cinetici alternativi, sia derivati dalla letteratura, sia proposti specificatamente in quel lavoro. I risultati migliori, sia rispetto all'accordo (*fitting*) tra dati sperimentali e

curve calcolate mediante i parametri ottimizzati, sia per la consistenza di questi ultimi, vennero ottenuti con un'equazione cinetica (Fig. 8), ricavata semplicemente introducendo due termini di adsorbimento (di H₂ e di NH₃) nell'equazione di Temkin-Pyzhev, per tener conto dell'effetto inibitore di queste due sostanze sull'attività del catalizzatore.

Il confronto fra i tre catalizzatori (Fig. 9) non solo confermò una migliore attività del catalizzatore al Fe da wüstite (E_a=32,4 kcal/mol di ammoniaca prodotta) rispetto a quello da magnetite (E_a=35,0 kcal/mol), ma anche mostrò un'attività del catalizzatore Ru/C di gran lunga più elevata (E_a=23,0 kcal/mol). Inoltre, confrontando i valori di produttività del catalizzatore Ru/C rispetto al catalizzatore al ferro da magnetite (Fig. 10), si osservò che, nelle usuali condizioni operative di un impianto industriale, il catalizzatore Ru/C permette di ridurre del 40-50% la pressione di lavoro rispetto a quello al Fe o, alternativamente, permette di incrementare del 30-40% la conversione a parità di pressione.

Questi dati confermarono infine che la barriera energetica per la dissociazione della molecola di N₂ risulta di gran lunga inferiore sul rutenio, rispetto al ferro, preparato sia da magnetite, sia da wüstite e inoltre che solo il catalizzatore Ru/C, operando a 460 °C e alimentando una miscela gassosa con rapporto volumetrico H₂/N₂=1,5, consente di raggiungere la conversione di equilibrio per la sintesi dell'ammoniaca dagli elementi.

Conclusioni

Pur prescindendo da eventuali vantaggi ottenibili con un miglioramento delle caratteristiche tecniche dell'impianto di sintesi, l'ammoniaca viene prodotta su scala così grande e con reattori di dimensioni così elevate che anche miglioramenti apparentemente minimi della produttività del catalizzatore e/o della sua resistenza nel tempo si possono tradurre in vantaggi economici cospicui ed in ricuperi considerevoli di

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k_f \cdot \lambda(q) \cdot \frac{(a_{H_2})^{6,5} \left[\frac{(a_{N_2})^{0,175}}{(a_{NH_3})^{1,25}} \right] - \frac{1}{Ka} \left[\frac{(a_{NH_3})^{0,175}}{(a_{N_2})^{1,42}} \right]}{1 + K_{H_2} (a_{H_2})^{6,5} + K_{NH_3} (a_{NH_3})^{6,5}}$$

Fig. 8 - Equazione cinetica ottimizzata per l'interpretazione dei dati sperimentali raccolti sul catalizzatore Ru/C (da rif. 19)

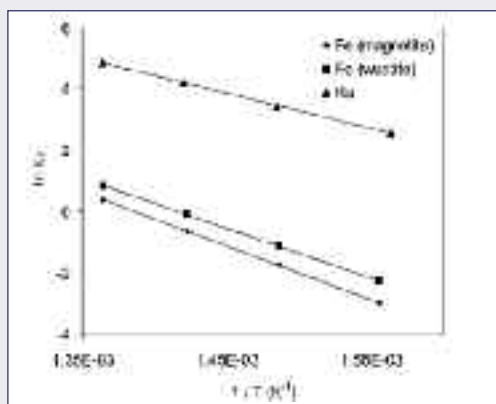


Fig. 9 - Confronto tra i grafici di Arrhenius della costante cinetica dei catalizzatori a base di Fe da magnetite o da wüstite e a base di Ru/C (da rif. 19)

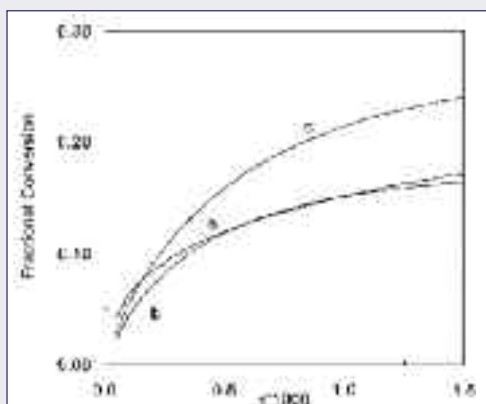


Fig. 10 - Conversione ottenibile a 460 °C e $H_2/N_2 = 3$ con: a) Fe da magnetite a 100 bar, b) Ru/C a 57 bar, c) Ru/C a 100 bar (da rif. 19)

frazioni di mercato, oppure in perdite di profitti o erosioni di mercato qualora non adottati tempestivamente.

Le più recenti innovazioni del catalizzatore a base di Fe e, ancor più, quelle del catalizzatore a base di Ru, qui descritte, costituiscono tuttavia dei miglioramenti non marginali del processo di sintesi. In particolare la ricerca condotta presso l'Università di Milano ha confermato che sul rutenio la barriera energetica per la dissociazione della molecola di N_2 è pari a circa il 60% del valore misurato sul ferro e inoltre ha mostrato che:

1) è possibile ottenere un catalizzatore stabile e molto attivo con carico di metallo pari a circa un quarto di quelli citati in brevetti precedenti;

2) una dispersione modesta del metallo (10-15%) è sufficiente per massimizzare l'attività del catalizzatore;

3) l'insensibilità all'ammoniaca del catalizzatore Ru/C consente un sostanziale aumento della conversione per passo e rende conveniente il suo impiego preferibilmente nell'ultimo letto catalitico del processo;

4) il catalizzatore Ru/C consente un dimezzamento della pressione di reazione, a parità di tutti gli altri parametri di reazione e di produttività dell'impianto, con sostanziale abbassamento dei costi di compressione dei gas reagenti.

Si deve tuttavia tenere sempre presente che qualsiasi scoperta, sia essa scientifica o tecnologica, può ritenersi veramente innovativa soltanto quando possa essere trasferita al processo industriale e quindi possa concretarsi in un reale miglioramento dell'economia di gestione dell'impianto produttivo.

Bibliografia

- [1] a) I. R. Shannon, *The Synthesis of Ammonia and Related Reactions, Catalysis*, Vol. 2, C. Kimbal, D.A. Dowden (Eds.), The Chemical Society, London, 1978; b) C.W. Hooper, in J.R. Jennings (Ed.), *Catalytic Ammonia Synthesis*, Plenum Press, New York, 1991, p. 253.
- [2] G. Fagherazzi *et al.*, *J. Catal.*, 1972, **26**, 344.
- [3] N. Pernicone *et al.*, *Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis*, Palm Beach, Aug. 1972, p. 1241, North Holland Publ. Co., 1973.
- [4] N. Pernicone, *CATTECH*, 2003, **7**, 196.
- [5] N. Pernicone *et al.*, *US Pat.* 4,789,657, Dec. 1988.
- [6] H-Z Liu *et al.*, *Appl. Catal., A: General*, 1996, **142**, 209.
- [7] H-Z Liu *et al.*, *US Pat.* 5,846,507, Dec. 1998.
- [8] N. Pernicone *et al.*, *Appl. Catal., A: General*, 2003, **121**, 251.
- [9] *US Pat.*, 4,163,775, Aug. 1979 (BP).
- [10] *US Pat.* 4,568,532, Feb. 1986, Kellogg M.W. Co.
- [11] Z. Kowalczyk *et al.*, *Catal. Lett.*, 1997, **45**, 65.
- [12] W. Raròg *et al.*, *Catal. Lett.*, 2000, **68**, 163.
- [13] Z. Kowalczyk *et al.*, *Appl. Catal., A: General*, 2003, **248**, 67.
- [14] L. Forni *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 1999, **185**, 269.
- [15] I. Rossetti *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **208**, 271.
- [16] I. Rossetti *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2003, **248**, 97.
- [17] I. Rossetti, L. Forni, *Appl. Catal. A: General*, 2005, **282**, 315.
- [18] I. Rossetti *et al.*, *Catal. Today*, 2005, **102-103**, 219.
- [19] I. Rossetti *et al.*, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 4150.
- [20] L. Forni, N. Pernicone, *US Pat.* 7,115,239, Oct. 2006 (Università degli Studi di Milano, poi ceduto ad Ammonia Casale SA).
- [21] I. Rossetti *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2007, **323**, 219.
- [22] M.I. Temkin, V. Pyzhev, *Acta Physicochim. USSR*, 1949, **12**, 327.

Recent Developments on Industrial Catalysts for Synthesis

The world production of ammonia by the Haber-Bosch process steadily grew impressively, from a few kt/y in 1913, up to almost 150 Mt/y in 2008. In spite of this, during several decades the catalyst remained substantially unchanged with respect to the original formulation of Haber and Mittasch, based on Fe from magnetite, promoted by small amounts of K, Ca and Al oxides. Only after 1970 some considerable improvements were introduced, both on the same magnetite-based Fe and on a variation based on Fe from wüstite. At last, only after 1986 the first production units based on a catalyst different from Fe appeared, the catalyst consisting of Ru, dispersed on a specially treated carbon support. On the Ru/C catalyst a very recent improvement has been introduced by an Italian research group. The present review recalls all these recent innovations of the catalyst representing the heart of the largest-scale process of the chemical industry.