

a cura di Umberto Zardi,  
Amministratore Delegato  
Federico Zardi,  
Vice Direttore Generale  
Gruppo Casale



Impianto Casale di Nera Montoro

# STORIA DELLA NASCITA DELL'INDUSTRIA MODERNA DELL'AMMONIACA SINTETICA

*Il 2009 segna il vero centenario di nascita non solo dell'industria moderna dell'ammoniaca sintetica, che ha risolto il problema fondamentale della sicurezza del rifornimento alimentare, ma anche della nascita di gran parte dell'industria chimica moderna. Questa memoria si riferisce al primo periodo di storia della tecnologia moderna dell'ammoniaca e della relativa industria, fino alla seconda guerra mondiale.*

## Introduzione

Il 1909 è universalmente riconosciuto come l'anno del primo successo di sintesi sperimentale dell'ammoniaca, secondo i concetti moderni. Il 2 luglio 1909, Haber, nel suo laboratorio di Karlsruhe, riuscì per la prima volta nella storia a sintetizzare l'ammoniaca, secondo un concetto di processo che è quello utilizzato ancora oggi. L'avvenimento è documentato da una lettera scritta dal Sig. Haber ai direttori della Basf e conservata negli archivi della stessa: "Ieri, presente il Dr. Mittasch, abbiamo incominciato ad operare con il grande apparecchio di ammoniaca, riuscendo a mantenerlo in produzione, ininterrottamente, per circa cinque ore. Durante tutto questo tempo ha funzionato correttamente producendo ammoniaca liquida in continui-

tà. Abbiamo fermato la produzione per l'ora tarda, perché eravamo tutti stanchi, e perché proseguendo l'esperimento non avremmo potuto imparare nulla di nuovo. Tutte le parti dell'apparecchio erano rimaste strette e funzionavano bene ed era quindi facile concludere che l'esperimento si sarebbe potuto ripetere... La produzione a regime è stata di 2 cm<sup>3</sup>/minuto ed era possibile aumentarla a 2,5 cm<sup>3</sup>/min. Tale produzione rimane ben al disotto della capacità per cui l'apparecchio è stato costruito, perché abbiamo utilizzato un volume di catalizzatore insufficiente".

L'esperimento avviò uno sviluppo delle tecniche chimiche senza precedenti nella storia dell'industria chimica.

Nelle due decadi successive all'esperimento, Basf, mettendo a punto

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

il giusto catalizzatore, sviluppando tutto il progetto meccanico, riuscì ad industrializzare completamente il processo e costruì i primi impianti. Nello stesso periodo, seguendo il percorso aperto da Basf, tre altre società svilupparono nuovi procedimenti di sintesi dell'ammoniaca, contribuendo così alla nascita dell'industria moderna dell'ammoniaca.

## Le realizzazioni della Basf

Durante i primi anni del secolo scorso, il gigante tedesco della chimica, la Badische Anilin und Soda Fabrik - oggi nota col nome quasi familiare di Basf - fu la prima a realizzare la sintesi dell'ammoniaca, secondo il processo inventato da Fritz Haber e Carl Bosch. In quell'epoca, Basf, era la maggiore impresa chimica mondiale, con una ricca storia di realizzazioni pionieristiche e un acuto interesse per qualsiasi tipo d'innovazione chimica.

Fu una vera rivoluzione della tecnica industriale chimica. Mai, prima d'allora, un processo chimico aveva funzionato alle alte temperature e pressioni richieste dal procedimento Haber-Bosch (fino a 600 °C e 200 atm). Il possedere un metodo pratico di sintesi dell'ammoniaca risolse non solo il problema fondamentale di garantire la produzione alimentare, ma spronò lo sviluppo di una nuova area tecnica della chimica: la tecnologia delle alte pressioni. Forniva così le basi tecnologiche per lo sviluppo della massima parte dei processi chimici di produzione di massa.

Bosch e la sua équipe tecnica, basandosi sul fondamentale lavoro di ricerca di Haber e utilizzando un catalizzatore a base di ferro e promotori, scoperto da Alwin Mittasch e collaboratori, svilupparono il procedimento di sintesi dell'ammoniaca, rendendolo atto a funzionare su scala industriale. Da allora il processo stesso di sintesi non ha subito modifiche fondamentali. Persino oggi, tutti gli impianti mantengono la medesima configurazione generale del primo: una miscela di idrogeno e azoto reagisce, a temperature elevate - nel campo dei 400-500 °C, un po' inferiori alle originali (fino a 600 °C) - e ad una pressione superiore a 100 bar, sul catalizzatore ferroso, la cui formula differisce poco da quella originale. La maggiore innovazione di processo consiste nella rimessa in circolo, dopo estrazione dell'ammoniaca formata, della frazione di gas di sintesi che non ha reagito, con aggiunta di nuovo gas di sintesi per compensare le quantità di idrogeno e azoto convertite in ammoniaca. Questa fu una novità fondamentale, rispetto ai procedimenti precedenti che funzionavano a una sola passata, come quello basato sull'arco elettrico. Il concetto è ora applicato in molti altri processi chimici.

## Le prime sfide

Al momento dei primi esperimenti, l'equilibrio chimico non era ben compreso e questo spiega perché molti non ebbero successo. Wilhelm Ostwald fu una famosa vittima della mancanza di dati termodinamici. Nel 1900 offrì alla Basf un processo dove l'azoto e l'idrogeno, passando a pressione atmosferica su un filo di ferro surriscaldato, avrebbero dovuto produrre ammoniaca a vari punti percentuali di concentrazione. Non aveva però capito che questi valori superavano e di molto, quello della concentrazione d'equilibrio - cioè il massimo teorico. Basf trovò la ragione dell'errore e, ironia della storia, ritirò la sua richiesta di brevetto, non sapendo quanto avrebbe potuto essere importante in seguito, quando effettivamente il ferro divenne l'elemento base del catalizzatore per la sintesi dell'ammoniaca.

Le prime misure sistematiche furono eseguite da Haber, nel 1904/1905, a pressione atmosferica e a 1.000 °C, utilizzando il ferro per catalizzatore, ma dettero erroneamente valori eccessivi a causa delle difficoltà di analisi a bassa concentrazione.

Ne concluse che un procedimento chimico, che probabilmente immaginava ad unica passata, non fosse realizzabile perché le pressioni molto più elevate, necessarie in questo caso, sembravano al di là delle capacità tecniche del momento.

Ciononostante Haber continuò le sue ricerche, includendo ora anche esperimenti ad alta pressione.

Dai dati più attendibili sull'equilibrio che furono disponibili in seguito risulta ovvio che, per ottenere appena una piccola percentuale di ammoniaca a pressione atmosferica, la temperatura di reazione deve essere mantenuta ben al disotto di 300 °C. In

quell'epoca non esisteva alcun catalizzatore che potesse funzionare a tali temperature. Aumentando la pressione a 75 bar, le condizioni d'equilibrio miglioravano, ma il catalizzatore richiedeva 600 °C, e a questa temperatura si ottenevano solo basse concentrazioni di ammoniaca. Haber ne concluse che erano necessarie pressioni parecchio più alte e, forse molto più importante, che si sarebbe dovuto ricorrere a un processo a riciclo, il che era un concetto veramente nuovo per l'epoca. Affrontava così le preoccupazioni dei suoi colleghi per l'apparentemente insolubile problema delle sfavorevoli concentrazioni d'equilibrio nel processo ad una sola passata.

## La ricerca del catalizzatore

Alla Basf, Alwin Mittasch era il responsabile delle ricerche del catalizzatore. L'osmio utilizzato da Haber aveva attività catalitiche eccellenti ma era difficile da maneggiare. Il suo maggior svantaggio però era la bassis-

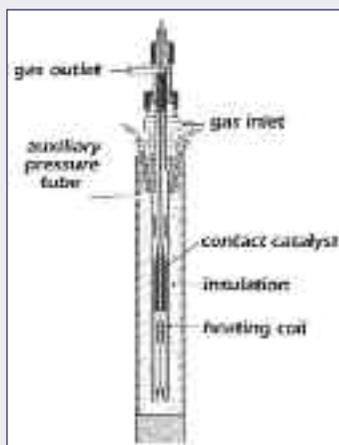


Fig. 1 - Convertitore sperimentale di Haber per la sintesi dell'ammoniaca (1909)

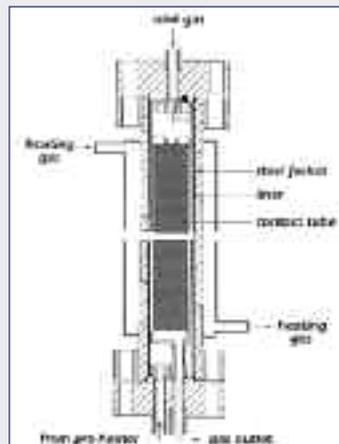


Fig. 2 - Primo reattore Bosch con rivestimento interno e riscaldamento esterno (1911)

sima disponibilità mondiale di questo rarissimo elemento: pochi chili in tutto. Mittasch mise in moto una ricerca sistematica, praticamente su tutti gli elementi della tavola periodica. Nel 1910 erano già state provate 2.500 formule diverse, in 6.500 prove. Per eseguire questa sperimentazione furono creati degli speciali piccoli reattori di prova, con una cartuccia contenente circa due grammi di catalizzatore, facilmente rimovibile. Nel novembre 1909 un campione di magnetite proveniente dalla Svezia dette risultati eccezionalmente buoni; questo era sorprendente perché altre prove con la magnetite era state dei fallimenti totali. Mittasch ne concluse che alcune impurità di questa magnetite di Gallivara fossero determinanti per la sua buona attività. Indagò quindi sull'influenza di vari additivi che, nella terminologia odierna, chiamiamo promotori. Nel 1911 il problema del catalizzatore era stato risolto. Il ferro, con una piccola percentuale di allumina e un pizzico di potassio dava un catalizzatore di riproducibilità, attività e durata accettabili.

Tutti i catalizzatori a base di magnetite oggi sul mercato hanno composizione simile a quella originale Basf. Anche il metodo di preparazione del catalizzatore è rimasto in pratica lo stesso: comprende la fusione di magnetite naturale assieme a vari additivi aventi funzione di promotori, il raffreddamento, la solidificazione, la frantumazione in pezzature minori e finalmente la setacciatura per ottenere le dimensioni desiderate.

## I problemi dei materiali

Disponendo del catalizzatore, il passo successivo era di costruire dei reattori di prova più capienti, per cariche di catalizzatore da circa 1 kg. Ma qui ci si confrontava con problemi molto grandi relativi all'attacco dei materiali di costruzione da parte dell'idrogeno ad alta temperatura e pressione.

Sorprendentemente dopo sole 80 ore di funzionamento i reattori cedevano. Gli studi successivi mostrarono che la loro superficie interna aveva totalmente perso la propria elasticità. Il fenomeno si era propagato dall'interno all'esterno fino a che la parte residua del materiale era diventata talmente sottile da rompersi.

La non convenzionale soluzione di Bosch a questo problema d'incrudimento fu di utilizzare un contenitore a pressione in acciaio al carbonio, rivestito in ferro dolce all'interno. Per evitare che l'idrogeno che superava questo strato potesse attaccare la parete a pressione, bisognava prendere opportune misure per scaricarlo in sicurezza all'atmosfera. Tanto fu realizzato scavando dei piccoli canali sulla superficie esterna del rivestimento, a contatto con la parete a pressione, e quindi forando dei piccoli camini, poi noti come "buchi di Bosch", attraverso la parete a pressione. Questo permetteva di evacuare l'idrogeno all'atmosfera, senza alcuna conseguenza sulla resistenza del contenitore e con perdite d'idrogeno trascurabili.

Bosch non si fermò alla sua soluzione "rivestimento e fori" del problema dell'incrudimento ma ne cercò altre. Verso la fine degli anni Venti incominciò delle ricerche industriali per sviluppare acciai resistenti all'idrogeno in pressione. Alcuni componenti di leghe speciali, quali molibdeno, cromo, tungsteno ed altri formano dei carburi che aumentano la resistenza dell'acciaio a questo genere di attacco.

## Inizio dell'attività industriale

L'impianto pilota costruito da Basf a Ludwigshafen produceva, al principio del 1911, 2,5 kg di ammoniaca al giorno, che divennero 1 tonnellata al giorno alla fine del 1912. Un anno dopo lo stabilimento di Oppau cominciò a produrre 30.000 tonnellate all'anno di solfato d'ammonio, equivalenti a 7.500 tonnellate di ammoniaca. Il gas di sintesi proveniva da gas d'acqua ottenuto da coke.

Il successo di Basf suscitò un enorme interesse in Europa e nel mondo intero, ma le difficoltà incontrate da Basf non incoraggiavano certamente altri a devolvere energie e risorse finanziarie agli stessi scopi. Alte autorità Francesi e del Regno Unito visitarono gli stabilimenti Basf. Testimoni storici riportano che Basf avanzò il seguente arrogante commento alla commissione francese: *"Qualora voleste questo tipo d'impianto, non sareste in grado di costruirlo e, anche se poteste costruirlo, non sareste in grado di farlo funzionare"*.

Il presidente dell'inglese *Nitrogen Products & Carbide Company* espresse l'opinione che il processo Haber-Bosch, per la sua complessità e per le altissime capacità tecniche richieste, non potesse essere trapiantato fuori Germania.

In effetti, soltanto dopo il 1931, Basf concesse a terzi la licenza per la sua tecnologia. Inoltre, dopo il secondo conflitto mondiale, costruì due impianti, uno ad Assuan, in Egitto e l'altro a Kütaiya, in Turchia.

## La concorrenza

In quel periodo Claude conduceva intensi e largamente finanziati studi, sul problema della sintesi dell'ammoniaca. Il suo processo operava a pressioni molto superiori a quelle della Basf, fino a 1.000 atmosfere. I numerosi depositi di brevetti di Claude però rivelano che il processo richiedeva costantemente delle modifiche per superare le difficoltà che si presentavano e, alla fine, si rivelò non essere commercialmente pratico.

In Italia sorsero due iniziative, benché in quel tempo l'attività industriale chimica fosse molto modesta.

## Il contributo di Luigi Casale

Nel 1919, Luigi Casale, ingegnere italiano senza risorse finanziarie proprie (poi emulato da Fauser della Montecatini), riuscì a persuadere una società metallurgica di Terni (Idros) a montare nel suo stabilimento un impianto pilota per 100 kg di ammoniaca al giorno, basato sulle idee che aveva brevettato. L'impianto produsse direttamente ammoniaca pura (anidra) perché il processo di sintesi funzionava ad 800 atmosfere, pressione ben superiore a quella del processo Haber-Bosch. A questi valori di pressione era possibile estrarre l'ammoniaca liquida dal circuito di sintesi per mero raffreddamento del gas, a temperatura ambiente. La configurazione d'impianto era alquanto semplificata ma, essendo maggiore il calore generato, si correva il rischio di surriscaldare il catalizzatore. Per evitare tale pericolo, Casale applicò nel suo impianto il nuovo concetto di avere una certa quantità di ammoniaca nella miscela idrogeno-azoto di sintesi entrante nel reattore. Luigi Casale, aiutato da sua moglie Maria Sacchi, un'esper-

ta analista, laureata in chimica, riuscì rapidamente a far funzionare bene l'impianto pilota, nonostante la semplicità del suo schema. L'idrogeno prodotto per elettrolisi dalla Terni era immagazzinato in un gasometro a pressione atmosferica. La miscela di sintesi, 3:1 idrogeno-azoto, era generata in un fornetto che bruciava aria in atmosfera di idrogeno, eliminando l'ossigeno dall'esatta quantità d'aria necessaria per fornire 25% di azoto nella miscela finale di gas di sintesi. L'acqua prodotta dal fornetto rientrava a monte dell'apparecchiatura elettrica di produzione di idrogeno. La miscela idrogeno-azoto veniva spinta in un secondo gasometro per alimentare quindi il compressore alta pressione del circuito di sintesi. Nel circuito di sintesi, a valle del reattore si trovavano un condensatore alta pressione dell'ammoniaca, un collettore di ammoniaca liquida e un compressore di riciclo del gas, presto sostituito da un eiettore negli impianti industriali.

anno, le credenziali necessarie per fondare l'Ammonia Casale SA, in associazione con un banchiere svizzero, a Lugano.

La Società doveva promuovere il processo Casale nel mondo. Le tecnologie Haber-Bosch e Fauser appartenevano a società operanti nel campo della produzione dell'ammoniaca e non erano pertanto disponibili ai terzi.

## I continui successi della Casale SA

Il processo Haber-Bosch e in seguito quelli Fauser e Uhde Mont-Cenis impiegati da Montecatini in Italia, funzionavano a pressione troppo bassa per produrre ammoniaca anidra pura; erano necessari dei sistemi di assorbimento per separare l'ammoniaca. Normalmente producevano ammoniaca acquosa e questo creava delle difficoltà, riducendo considerevolmente la vita del catalizzatore di sintesi.

La capacità di produrre direttamente ammoniaca anidra pura, nonché la semplicità e la sicurezza di funzionamento con un reattore di sintesi ad andamento di temperature adiabatico furono la chiave dei primi successi del processo di Luigi Casale. Persino in Germania, un comitato tecnico scelse la tecnologia Casale, per tre reattori di sintesi da 150 t/g, costruiti nel 1927.

È interessante rilevare che, mentre oggi sono comunemente reperibili sul mercato, all'epoca pionieristica di Basf e Casale, non era disponibile nessuna delle apparecchiature e dei materiali speciali utilizzati dall'industria dell'ammoniaca: non esistevano apparecchiature alta pressione, né catalizzatori, né altri prodotti chiave. Gli industriali dovettero sviluppare loro stessi le apparec-

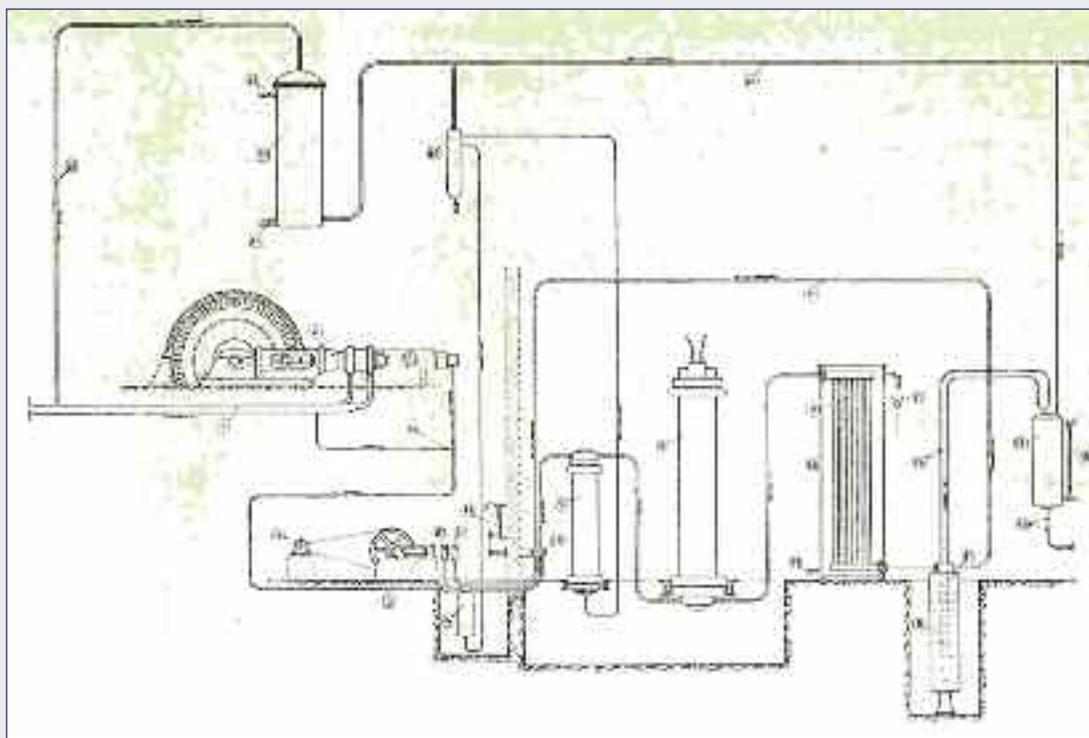


Fig. 3 - Processo Casale per la sintesi dell'ammoniaca

La sostituzione del compressore di riciclo con un eiettore fu un'altra importante innovazione apportata da Casale; ebbe un significativo impatto sulla semplicità e la sicurezza di funzionamento del circuito di sintesi. L'introduzione dell'eiettore ridusse la pressione di funzionamento della sezione di sintesi a 450- 500 bar, sempre però ben superiore a quella del processo Haber-Bosch.

Casale sviluppò il proprio progetto di reattore. Malgrado le alte pressioni, riuscì per quanto possibile a mantenere la semplicità meccanica e metallurgica introducendo il concetto di flussaggio del contenitore a pressione col gas di sintesi, in modo da mantenerlo a temperatura relativamente bassa. Il brevetto Casale fu accordato nel 1921 e i risultati positivi ottenuti con l'impianto pilota gli fornirono, nello stesso

chiere alta pressione e i catalizzatori. Le apparecchiature alta pressione e il catalizzatore dell'Ammonia Casale furono prodotti dallo stabilimento Siri, a Terni, di proprietà dell'Ammonia Casale stessa.

Grazie alla sua sicurezza di funzionamento e alla sua semplicità, già nel 1923 la tecnologia Casale era stata adottata in Italia, Germania, Francia, Giappone, Svizzera. L'espansione proseguì rapidamente e, nel 1927, data dell'improvviso decesso di Luigi Casale, il processo era stato adottato in Belgio, Inghilterra, Russia ed anche in Germania, raggiungendo una produzione globale di oltre 320.000 t/anno. Nei primi anni del 1930, la quota Casale rappresentava circa il 60% della produzione totale mondiale di ammoniaca (allora 1,0 milioni di t/a). Durante questi anni, Casale incominciò a provare motori speciali per automo-

bili Fiat (modelli Fiat 500 e Fiat 527 Ardita, come si può vedere nelle fotografie allegate), utilizzando ammoniaca o metanolo per carburante, e compiendo con tre automobili alcuni tour di successo attraverso l'Italia. In totale, si costruirono 200 impianti con la tecnologia Casale di prima generazione Spagna e Stati Uniti, con più di 15 impianti che producevano nel loro insieme circa 80.000 tonnellate di ammoniaca all'anno.

### Diversificazione della materia prima

Inizialmente, sia Basf che Casale utilizzarono idrogeno ricavato elettroliticamente dall'acqua per

preparare la miscela di gas da mandare al reattore di sintesi. In seguito l'idrogeno si ottenne dal "gas d'acqua" prodotto dalla gassificazione del carbone o della lignite.

Si iniziò a produrre gas d'acqua dalla lignite, nel 1926, a Leuna, con un processo sviluppato da Winkler. Il procedimento, nel quale il carbone è gassificato in continuità con ossigeno e vapore in un letto fluido, deriva da una ricerca per la rimozione dello zolfo dal gas di sintesi dell'ammoniaca. Negli anni 1950, Basf sviluppò e introdusse dei generatori continui di gas d'acqua ad ossigeno e aria arricchita con ossigeno, dove le scorie potevano essere eliminate in forma liquida.

Gli impianti continuarono a servirsi di carbone per produrre il gas di sintesi fino agli anni 1950. In seguito, con l'accresciuta disponibilità di idrocarburi a basso prezzo e nuovi processi di gassificazione più economici, si aprì una nuova era per l'industria dell'ammoniaca.

Lo sviluppo incominciò negli Stati Uniti, dove fu introdotto lo "steam reforming": un processo originariamente sviluppato da Basf, negli anni 1930 e poi grandemente migliorato dalla ICI che lo estese anche alla nafta. Già prima che il gas naturale fosse disponibile in grandi quanti-



Fig. 4 - Automobile FIAT 527 modificata da Casale per funzionare ad ammoniaca

tà anche in Europa, in vari impianti si procedeva all'ossidazione parziale di olio pesante, mediante tecnologie messe a punto da Texaco (1940) e Shell (1950). Dopo varie crisi del petrolio, si riprese la ricerca e lo sviluppo per la gassificazione del carbone, con il risultato che ora sono disponibili vari procedimenti di provata validità tecnica.

### Una rivoluzione energetica

A metà degli anni Sessanta, M.W. Kellogg e Chemico furono pionieri del nuovo concetto di impianto a treno singolo e ad integrazione d'energia, migliorando enormemente il consumo energetico specifico della produzione di ammoniaca. Si avviò così una rivoluzione tecnica che, negli anni successivi, rese tecnicamente possibile uno straordinario aumento di capacità produttiva e influenzò anche altre tecnologie, quali le sintesi del metanolo e dell'urea. Il continuo aumento della richiesta per questi prodotti ha fatto quindi nascere una nuova generazione di tecnologie avanzate, a cura di C F Braun, ICI, Kellogg, Topsøe, Uhde e Casale per impianti di ammoniaca e di Montedison, Snamprogetti, Stamicarbon e Toyo Engineering per quelli di urea.

### Bibliografia

- [1] V. Smil, "Enriching the Earth - Fritz Haber, Carl Bosch and the transformation of world food production", MIT Press, Cambridge, Massachusetts/London, England.
- [2] M. Appl, "The Haber-Bosch process and the development of chemical engineering", in W. Furter (Ed.), "A Century of Chemical Engineering", Plenum Publishing Corporation, 1982.
- [3] M. Appl, "The Haber-Bosch heritage: The ammonia production technology", 50<sup>th</sup> Anniversary IFA Technical

Conference, Seville, Sept. 1997.

- [4] "Casale Group - Company profile", *Nitrogen & Methanol*, Jan-Feb 2004, **267**, 35-38.
- [5] A. Miolati, "L'ammoniaca sintetica ed il process Casale", Redazione ampliata di una conferenza tenuta il 17 febbraio 1927 all'Istituto di Chimica della Scuola Politecnica di Praga, "L'Universale", Tipografia Poliglotta, Roma, 1927.
- [6] "La SIRI: la fabbrica della ricerca. Luigi Casale e l'ammoniaca sintetica a Terni", ICSIM (Istituto per la Cultura e la Storia d'Impresa", Franco Momigliano).