

从专利视角探析巴斯夫丙烯酸合成技术

王在花*, 徐典宏, 李晓艳, 巩红光, 陈红, 郭珺, 翟莉慧
(中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060)

摘要:分析巴斯夫(BASF)丙烯酸合成技术的专利保护情况,包括相关专利技术的申请年趋势分布、地域分布、最新法律状态及高价值专利特点,重点关注其核心专利技术。其核心技术为丙烯两段非均相催化气相氧化法,历经基础奠基、原料扩展、绿色高效 3 大阶段,重点集中在多金属氧化物催化剂、管式/流化床反应器设计、产物分离纯化及副产物环保处理 4 大技术模块。其专利呈现引用频次高、同族规模大、全球覆盖广的特点,形成了严密的技术壁垒。相比之下,国内企业在技术原创性、高价值专利数量及国际布局方面仍存在明显差距。

关键词:巴斯夫;专利申请;丙烯酸;合成;气相催化氧化

中图分类号:TQ225.13;G306

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0019-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.004

Analysis of acrylic acid synthesis technology of BASF from the perspective of patents

WANG Zai-hua*, XU Dian-hong, LI Xiao-yan, GONG Hong-guang, CHEN Hong,
GUO Jun, ZHAI Li-hui

(Lanzhou Chemical Research Center of PetroChina Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China)

Abstract: This study analyzes the patent protection status of acrylic acid synthesis technology of BASF, including the annual application trends, geographical distribution, current legal status, and characteristics of high-value patents, with a focus on its core technical layout. The key technology is the two-stage heterogeneous catalytic gas-phase oxidation of propylene, which has evolved through three phases: foundational development, feedstock expansion, and green and efficient advancement. The core technology is concentrated in four modules: multi-metal oxide catalysts, tube-type/fluidized-bed reactor design, product separation and purification, and environmentally friendly treatment of by-products. Its patents are characterized by high citation frequency, large family size, and extensive global coverage, forming a solid technical barrier. In contrast, domestic enterprises still show clear gaps in technological originality, the number of high-value patents, and international patent layout.

Key words: BASF; patent application; acrylic acid; synthesis; gas-phase catalytic oxidation

丙烯酸作为全球化工行业的核心有机化工原料,其衍生物应用场景已深度覆盖涂料(占比约 40%)、胶粘剂(占比约 25%)、高吸水性聚合物(SAP)、纺织处理剂及塑料改性等关键领域^[1],直接支撑建筑、汽车、包装、个人护理等终端产业发展。2025 年全球丙烯酸市场规模约 39.41 亿美元,预计 2026—2032 年年复合增长率达 4.5%,2032 年将突破 53.4 亿美元。

巴斯夫(BASF)作为全球领先的化工企业,在丙烯酸及酯领域占据绝对领先地位,以 16.84% 的全球市场份额稳居行业第一,其技术实力被公认为行业标杆,尤其在高端涂料、新能源车用胶粘剂等细分领域占据主导地位,旗下 Elvacite® 系列丙烯酸及酯产品更是高端市场的标杆性产品。依托深厚的技术

积累,巴斯夫不仅在传统石油基丙烯酸两步氧化法工艺上实现 95% 的高收率与 15% 的能耗降低^[2],更布局生物基丙烯酸技术研发^[3],通过与科研机构合作开发的第二代发酵法工艺,实现 15 万 t 级量产,生产成本较石油基产品降低 22%。同时,企业通过大量核心专利布局构建了严密的技术壁垒,持续巩固在全球尤其是亚太、欧洲高端市场的竞争优势,成为推动丙烯酸行业技术迭代与绿色转型的核心力量^[4]。

本文采用知识产权出版社专利信息服务平台和 IncoPat 数据库,对 BASF 截止到 2025 年相关公开的丙烯酸技术专利进行检索,从申请趋势、地域分布、技术布局、高价值专利等维度全面分析,重点从技术布局角度剖析其核心专利技术特点^[5],为我国自主

收稿日期:2026-01-23;修回日期:2026-03-18

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科技部重点项目(2024DQ0128)

作者简介:王在花(1987-),女,硕士,高级工程师,研究方向为炼油与化工、化工新材料,通讯联系人,wangzaihua1@petrochina.com.cn。

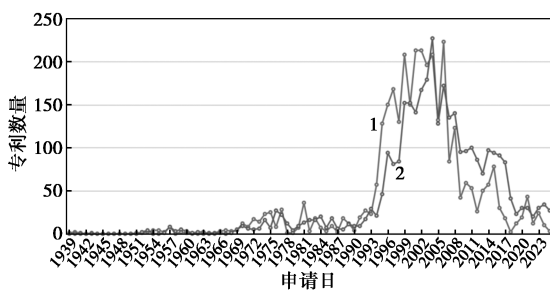
研发丙烯酸合成技术提供借鉴和指导。

1 BASF 丙烯酸合成技术专利全景分析

1.1 专利申请时间分析

BASF 以丙烯酸合成技术为保护主题的专利申请 2 501 件,DocDB 同族 485 件,最早的专利申请 DE855110 于 1939 年 8 月 2 日提出。

纵观其发展历程(图 1),BASF 丙烯酸合成技术的申请量在 2007 年前基本呈现增长的态势,2007 年达到高峰 223 件,随后基本呈现震荡下降的波动状态。公开数量在 2004 年达到最高值 227 件。从申请-公开时间的分布趋势可以看出,在 1939 年至 1993 年近 50 年的时间,BASF 丙烯酸技术处于基础研究阶段,1993 年以后,发展较为迅速,在 1993—2007 这 14 年间处于技术发展的高速期,这与当时市场对丙烯酸及其衍生物的需求快速增长有紧密联系。



1—申请专利数量;2—公开专利数量

图 1 BASF 丙烯酸合成技术专利申请-公开趋势

1.2 专利申请国家/地区分布

BASF 丙烯酸的专利申请主要分布在 40 个国家/地区,其中申请量上百件的国家/地区有 4 个(图 2)。通过对申请国家/地区及优先权国家和地区的综合分析,可明确其技术创新来源与目标市场布局特点。作为德国本土企业,德国是技术的主要来源地,以德国专利申请作为优先权的申请高达 46.96%,体现了其以本土技术为核心的发展战略;

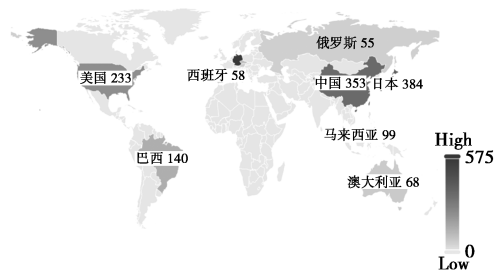
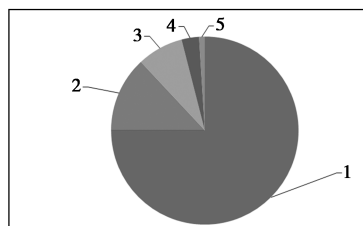


图 2 BASF 丙烯酸合成技术专利申请国家/地区分布

BASF 高度重视国际市场的专利布局,重点覆盖美洲、亚洲和欧洲 3 大区域。其中,亚洲地区的中国和日本是其重点关注市场,中国市场的总申请量达到 353 件,日本市场申请量达 384 件,反映出亚洲市场在其全球战略中的重要地位;美国作为全球重要的化工市场,申请量达 233 件,显示出 BASF 对北美市场的高度重视,通过专利布局保障其在该地区的市场竞争力。

1.3 法律状态分析

从 BASF 丙烯酸合成技术相关专利的法律状态(图 3)可以看出,在其全部专利申请中,处于失效状态的数量占比已超过 75%,主要包括专利失效以及国际专利(PCT)申请有效期届满两大类情形。造成失效的原因较多,根本原因在于丙烯酸合成技术经过长期发展,BASF 早期提交的大量专利申请因时间较早,目前已陆续超出法定保护期限,从而表现为较高的失效比例。



1—失效(75%);2—有效(13%);3—审中(8%);
4—PCT 有效期满(3%);5—PCT 有效期内(1%)

图 3 BASF 丙烯酸合成技术专利申请最新法律状态

1.4 高价值专利特征分析

1.4.1 基础专利

从图 4 可见,BASF 关于丙烯酸合成技术的专利被引用量高于 200 次的大于 5 件。其中 WO2004035514 的被引用量高达 595 次,专利 DE2909671、DE19956509、DE19924532、DE10245585、DE10336386、DE19948523、DE10332758、DE19924533 和 DE19910506 多为丙烯

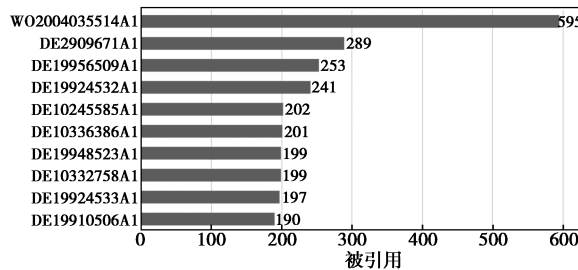


图 4 BASF 丙烯酸合成技术专利被引用数量统计

酸合成领域的基础性或核心突破性技术,定义了行业技术标准,对全球丙烯酸合成技术的发展产生了深远影响。相比之下,国内企业尚无此类具有行业引领性的“灯塔式”专利,反映出我国在该领域的技术原创性不足。

1.4.2 核心专利

从图 5 来看, EP1335793 (同族规模 95)、JP4783146(同族规模 67)、BRPI0210527(同族规模 62)等专利的同族规模均处于较高水平,其中 EP1335793 的同族覆盖范围更是接近百级。这些专利对应的技术是该领域的关键核心技术,其较大的同族规模印证了技术本身的商业价值与战略重要性,只有具备高应用潜力的技术,企业才会投入资源进行多区域布局;另一方面,这种覆盖欧洲(EP)、日本(JP)、巴西(BR)、奥地利(AT)等不同市场的布局逻辑,本质是 BASF 的“技术壁垒构建策略”,通过大专利家族的布局,不仅能够全面保护核心技术,还能有效阻止竞争对手在关键市场的技术突破。国内企业的专利家族规模普遍较小,全球化保护力度不足,难以形成有效的国际技术壁垒。

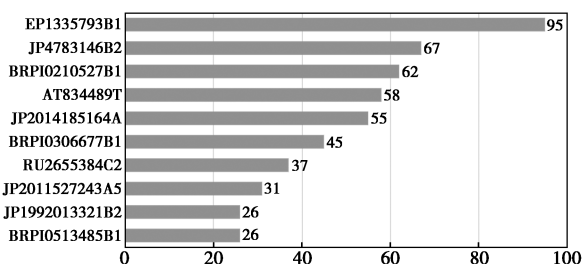


图 5 BASF 丙烯酸合成技术专利家族规模

2 BASF 丙烯酸合成技术布局

通过对 BASF 的丙烯酸合成技术聚类分析(表 1), BASF 丙烯酸合成主要工艺有:丙烯气相催化氧化(丙烯-丙烯醛-丙烯酸)、乙炔与一氧化碳羰基合成丙烯酸,丙烷直接氧化、甲醛与乙酸缩合、3-羟基丙酸脱水等,目前为止其核心技术为丙烯气相催化氧化。

表 1 BASF 丙烯酸主要制备工艺路线及代表性专利

制备工艺路线	代表专利号	专利名称
气相催化氧化(丙烯-丙烯醛-丙烯酸)	AT805113	丙烯部分气相氧化制丙烯酸
	BRPI9703320	丙烯催化气相氧化制备丙烯酸及装置
	CN1121372	从混合物中分离(甲基)丙烯酸的方法

	GB1576389	丙烯醛氧化催化剂
	DE102009058058	抑制(甲基)丙烯酸聚合的方法
乙炔与一氧化碳羰基合成丙烯酸	DE1000806	丙烯酸的制备方法
	US2809976	用阳离子络合镍催化剂生产丙烯酸或其衍生物
	US2916513	丙烯酸及其酯的生产
丙烷直接氧化	KR101011086	丙烷/异丁烷直接氧化制丙烯酸/甲基丙烯酸
甲醛与乙酸缩合	DE102014008080	使用无铝沸石材料由甲醛和乙酸生产丙烯酸
	DE102014017815	由甲醛和乙酸生产丙烯酸的方法
3-羟基丙酸脱水	AU2013292147	聚 3-羟基丙酸酯热解生产丙烯酸
	BR112016026885	3-羟基丙酸水溶液连续脱水为丙烯酸

BASF 在丙烯酸合成的核心技术为丙烯两段非均相催化气相氧化法。最早的专利是 1966 年 10 月 28 日提出的 DE1542030 (Verfahren zur Herstellung von Kobalt und Molybdaen enthaltenden Katalysatoren)。BASF 两段氧化法以丙烯为原料,通过丙烯-丙烯醛-丙烯酸的两步催化氧化实现工业化生产,关键专利聚焦催化剂设计、反应条件优化、产物分离与循环利用。

2.1 核心技术路线演进

BASF 丙烯制丙烯酸工艺历经 3 大发展阶段,各阶段均以核心专利为支撑,推动技术持续迭代升级(图 6)。

基础工艺奠基期(1970s—1980s),专利 DE2436818 (1974)首次明确丙烯-丙烯醛-丙烯酸的分段氧化路线,通过设置独立反应条件和催化剂体系奠定行业标准,其中第一段反应温度 $<380^{\circ}\text{C}$ 、停留时间 $\leq 4\text{ s}$,丙烯转化率达 80%,第二段温度 $<350^{\circ}\text{C}$,丙烯醛转化率超 80%;为工业化生产提供了坚实的技术基础。

原料扩展期(1990s—2000s),专利 DE19837518 (1998)实现丙烷脱氢耦合氧化工艺突破,采用改性空气(降氮增氧)降低分离能耗,专利 DE10117678A1 (2001)则设计循环经济模式,使残余气体中未反应丙烷/丙烯闭环回用率 $\geq 80\%$,原料利用率提升 30%以上,拓展了原料来源并提升了工艺经济性^[6]。

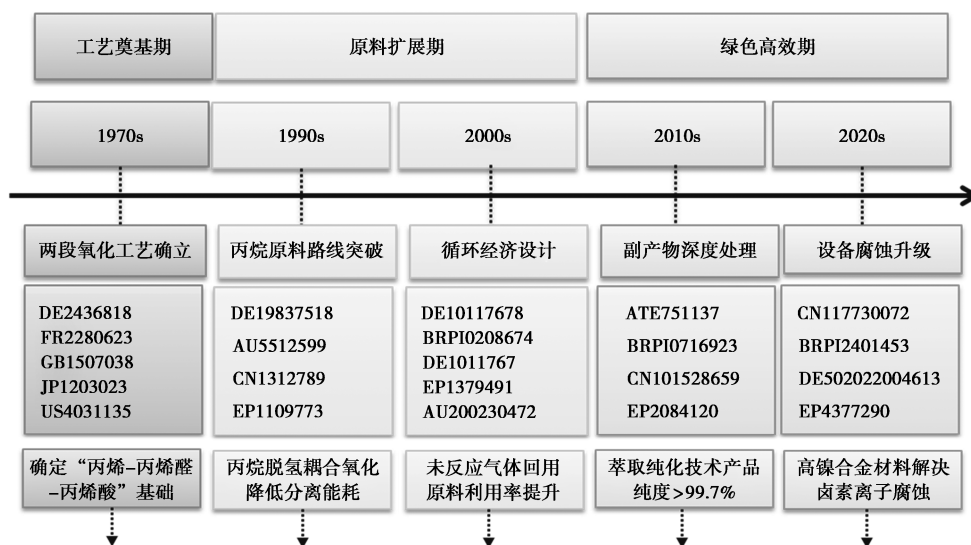


图 6 BASF 丙烯两步催化氧化制丙烯酸技术路线演进

绿色高效期(2010s—至今),专利 ATE751137 (2010)通过有机溶剂萃取+结晶纯化的创新苯甲酸分离技术,将丙烯酸纯度提升至 $\geq 99.7\%$,专利 CN117730072(2023)采用高镍不锈钢(Ni 质量分数 $\geq 18\%$)冷凝塔,有效解决卤离子腐蚀问题,同时强化副产物深度处理,实现工艺绿色化与高效化的统一。

2.2 核心技术要点分析

BASF 在丙烯两段非均相催化气相氧化法的核心技术集中在催化剂系统、反应器设计与工艺控制、产物分离与纯化、副产物处理与环保 4 个关键模块,各模块相互协同,构成了完整的技术体系(表 2)。

表 2 核心技术特点和代表性专利

技术模块	核心技术特点	代表性专利
氧化催化剂系统	多金属氧化物催化剂 优化活性、选择性、寿命	EP0255442
		US10875944
		AT805113
		DE102009058058
		KR101011086 JP2000514076
反应器设计与 工艺控制	管式/流化床反应器 热交换介质循环控温 优化反应气体组成 控制反应压力(1.5~10 bar)	TW1561509
		TW300885
		KR101013249
		RU2655384
产物分离与纯化	多种分离手段组合 错流传质塔板优化 热分离过程 高沸点溶剂吸收 结晶纯化 母液循环利用	US9018416
		BRPI9811450
		CN101589015
		CN96104373.3
		CN96104054.8
		KR100502603 SG147740 DE50004737

副产物处理与 环保	焚烧处理低沸物	EP0925272
	水洗吸收中沸物	DE102012212437
	溶剂处理高沸物	US20120074354
	含氧气体抑制聚合	

在氧化催化剂方面,采用多金属氧化物催化剂(如 Mo-Fe-Bi 和 Mo-V 体系)^[7-8],丙烯转化为丙烯醛的第一步反应所用催化剂通式为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{PeO}_x$,其代表专利包括 DE2249922、DE3740271、JP07089726,该催化剂属于多金属氧化物体系,主要活性元素为 Mo、Bi、Fe、Ni、Co,辅以 P、Sb、W、K、Cs 等助剂^[9],通过共沉淀或凝胶法制备而成,具有丙烯转化率高、丙烯醛选择性高、热点控制好且适合高空速操作的特点^[10]。丙烯醛转化为丙烯酸的第二步反应所用催化剂通式为 $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{W}_b\text{Cu}_c\text{Sb}_d\text{O}_x$,其代表专利有 DE4431949、JP08092154、DE10246119,该催化剂主要活性元素包括 Mo、V、Cu、Sb、W,具备高丙烯醛转化率($\geq 95\text{ mol}\%$)、高丙烯酸选择性($\geq 90\text{ mol}\%$)以及热稳定性好、抗烧结能力强的特点。

在反应器设计与工艺控制方面,主要采用管式或流化床反应器^[2],利用热交换介质循环以精确控制反应温度。专利 DE4431949(1994)首创管式反应器分区冷却,A区(丙烯醛段)温度较B区(丙烯酸段)高 20~150℃,单程收率 $> 95\%$ 。专利 DE3517016(1985)设计曲折流型热交换介质^[11],温差控制 $\leq 10^\circ\text{C}$,减少热点导致的催化剂烧结。

产物分离与纯化技术涵盖在 BRPI9811450、KR100502603、SG147740 和 DE50004737 等专利中,采用了分级冷凝、吸收、萃取和结晶等多种分离方法。

其中溶剂萃取体系和冷凝塔革新技术为核心创新点^[12]。使用高沸点疏水溶剂如羧酸酯(DE2136396、DE2241714)逆流吸收,多塔精馏,有效提取丙烯酸^[13];再通过结晶工艺进一步去除醛类、水分及低聚物等杂质,提高产品纯度,同时母液循环利用也有助于提升整体收率。专利 DE102007055086(2008)采用双级侧线采出+酸水萃取,丙烯酸回收率从85%升至98%。

副产物处理与环保方面,代表专利如 EP0925272、DE102012212437 和 US20120074354 等提出了一系列处理措施。对低沸点副产物采用焚烧处理,中沸点组分通过水洗吸收,高沸点副产物(如聚合物)则采用溶剂处理。此外,通过注入含氧气体有效抑制系统中不必要的聚合反应,实现环保与工艺安全的双重目标。

3 总结

BASF 在丙烯酸领域的专利申请量优势显著,全球市场份额位居第一,其技术布局覆盖合成工艺、催化剂、反应器、分离纯化及环保处理等全产业链环节,形成了严密的技术壁垒。核心技术以丙烯两段非均相催化气相氧化法为核心,历经基础奠基、原料扩展、绿色高效 3 个发展阶段,技术持续迭代升级。

从专利布局特点来看,BASF 注重核心技术的全球化保护,通过大专利家族和 PCT 申请构建全球技术封锁网络;高价值专利数量多,且多为行业基础性、突破性技术,引领行业发展方向;专利布局与市场需求紧密结合,重点覆盖欧美亚主要市场,尤其重视中国、日本等亚洲市场的布局。

从技术创新方向来看,BASF 的丙烯酸技术发展呈现原料多元化、工艺绿色化、产品高纯化、设备专用化的趋势。通过拓展丙烷等原料路线、优化循环经济模式、提升产品纯度、解决设备腐蚀等关键问题,持续提升工艺的经济性、环保性和稳定性。

国内企业在丙烯酸领域的专利数量和质量与 BASF 存在较大差距,主要表现为技术原创性不足、高价值专利匮乏、全球化布局薄弱。国内企业应借鉴 BASF 的专利布局策略,聚焦核心工艺和关键技术进行深度研发,提升专利质量;加强全球化专利布

局,尤其是重点市场的专利保护;紧密结合市场需求和环保要求,布局高价值专利,提升在全球市场的核心竞争力。

参考文献

- [1] Qu H N, Li S M, Wang Y W, *et al.* Cr-doped mesoporous M1 phase MoVTeNbO_x catalyze selective oxidation of propane to acrylic acid [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2024, 28(3): 231-242.
- [2] 邓方健, 刘勇, 金耀军. 丙烯酸合成技术及应用研究进展[J]. *化工科技*, 2025, 33(6): 88-94.
- [3] Shen G, Li S M, Wang N, *et al.* Effect of Sr doping on the structure activity relationship of MoVTeNbO_x for catalyzing the direct conversion of propane to acrylic [J]. *Acid Catalysis Letters*, 2025, 155(12): 1-17.
- [4] Védrine J C, Novakova E K, Derouane E G. Recent developments in the selective oxidation of propane to acrylic and acetic acids [J]. *Catalysis Today*, 2003, 81(2): 247-262.
- [5] 王在花, 徐典宏, 孙庆国, 等. 从专利视角探析巴斯夫高温尼龙合成技术[J]. *弹性体*, 2024, 34(4): 91-96.
- [6] 祝宝东, 王鉴, 董群, 等. 复合金属氧化物催化丙烷选择氧化制丙烯酸[J]. *工业催化*, 2009, 17(7): 12-15.
- [7] 赵俊, 孟东, 孙伟. 丙烯氧化合成丙烯酸工艺及催化剂的研究进展[J]. *内蒙古煤炭经济*, 2015, (4): 12, 19.
- [8] 孙彦民, 李贺, 曾贤君, 等. 合成丙烯酸催化剂研究进展[J]. *工业催化*, 2016, 24(8): 12-19.
- [9] Wei Z Y, Zhang H Z, Bai Y X, *et al.* One-pot synthesis of mixed-phase MoVTeNbO_x catalysts for selective oxidation of propane to acrylic acid [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 45(15): 11206-11209.
- [10] Mazloom G, Alavi S M. Different catalytic reactor technologies in selective oxidation of propane to acrylic acid and acrolein [J]. *Particulate Science and Technology*, 2018, 36(1): 61-71.
- [11] Valente J S, Solorzano-Quintana R, Armendariz-Herrera H, *et al.* Decarbonizing petrochemical processes: contribution and perspectives of the selective oxidation of C₁-C₃ [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(3): 1693-1716.
- [12] Wang Y, Wei Z, Zhang X, *et al.* Optimizing lattice oxygen mobility and acidity of heteropoly acid catalysts for oxidation of isobutane to methacrylic acid [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, (649): 118974.
- [13] Tompos A, Sanchez-Sanchez M, Vegvari L, *et al.* Combinatorial optimization and synthesis of multiple promoted MoVNbTe catalysts for oxidation of propane to acrylic acid [J]. *Catalysis Today*, 2021, (363): 45-54. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。