

共聚甲醛工艺路线比较

许 盛*, 曹 鹏, 肖敦峰

(中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223)

摘要:针对国内共聚甲醛(POM)产业产能扩张与高端化发展需求,系统梳理主流共聚甲醛生产工艺路线,对比不同技术的反应机理、单元操作、能耗指标与运行特点。结合国内装置实际生产痛点,剖析湿法聚合、干法聚合及典型专利商工艺的技术差异、优势与局限,提出适配新建装置与节能改造的优选路径,为国内聚甲醛产业技术升级、高端产品国产化提供工艺选型依据与技术参考。

关键词:共聚甲醛;生产工艺;聚合路线;能耗分析;工程应用

中图分类号:TQ326.51

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0056-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.011

Comparison of process routes for polyoxymethylene copolymer

XU Sheng*, CAO Peng, XIAO Dun-feng

(China Wuhuan Engineering Corporation Ltd., Wuhuan 430223, China)

Abstract: Aiming at the capacity expansion and high-end development demand of domestic polyoxymethylene copolymer (POM) industry, the mainstream production processes of POM copolymer were systematically reviewed. The reaction mechanism, unit operations, energy consumption indexes and operation characteristics of different technologies were compared. Combined with the practical operation pain points of domestic POM plants, the technical differences, advantages and limitations of wet polymerization, dry polymerization and typical patented technologies were analyzed. The optimal routes suitable for new plants and energy-saving renovation were proposed, so as to provide a process selection basis and technical reference for the technological upgrading of the domestic POM industry and the localization of high-end products.

Key words: polyoxymethylene copolymer; production process; polymerization route; energy consumption analysis; engineering application

聚甲醛(POM)是5大工程塑料(聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、PBT、聚苯醚)之一,是一种大分子主链主要为 $(CH_2O)_n$ 的线性高分子化合物^[1],具备高刚性、高硬度、优异耐疲劳性与耐化学腐蚀性,可以取代铜、铝、锌等金属材料,因此有“金属塑料”之称^[2],已广泛用于飞机、火车、汽车及机床、仪器仪表等零部件及生产阀门、喷雾头、拉链、玻璃增强纤维等行业,特别是近年来在汽车和电子行业的应用正呈现快速增长的趋势^[3-5]。根据分子链结构差异,聚甲醛可分为均聚甲醛和共聚甲醛2大类,其中,共聚甲醛因兼具更优的热稳定性与化学稳定性,占据了全球POM市场的主导地位(约80%以上)^[6],国内已建或待建聚甲醛装置均采用共聚合成路线^[7]。

近年来,国内共聚甲醛产能快速增长,但中低端通用料过剩、高端牌号依赖进口的矛盾突出,工艺路线选择与节能降耗成为产业高质量发展的关键。本文中围绕单体制备、聚合核心流程,对比湿法、干法

聚合工艺及富艺、波兰ZAT、韩国P&ID 3大主流工艺包,从工程运行、能耗、产品质量、环保安全等维度开展综合分析。

1 国内共聚甲醛生产情况

2024年,国内共聚甲醛产能已达到80万t(含宝泰菱和旭化成),稳居全球第一大生产国。新增产能:新疆心连心6万t/a聚甲醛(2024年底投产,2025年放量)、大连恒力8万t/a聚甲醛(2024年投产)和日本大宝理工程塑料(南通)有限公司新建装置。

行业呈现2大特征:中低端产能过剩加剧,通用注塑料市场竞争激烈;高端产品依赖进口,汽车轻量化专用料、电子低VOC级、食品医疗级POM自给率偏低。

预计2027年,国内新增产能不低于26万t/a,总产能将突破100万t/a。国内主要生产企业、产能与技术来源见表1。

收稿日期:2026-04-10;修回日期:2026-06-11

作者简介:许盛(1993-),男,硕士,工程师,研究方向为有机化工工程项目设计,通讯联系人,xusheng@cwcec.com。

表 1 国内共聚甲醛主要生产企业与技术来源

生产企业	产能/ (万 t·a ⁻¹)	生产技术	投产情况
张家港旭化成	2	外商独资	
南通宝泰菱	9	外商独资	已扩建至 9 万 t
上海蓝星	4	富艺技术	拟搬迁至新疆
天津碱厂	4	富艺技术	2015 年停产, 2024 重新开车
开封龙宇一期	4	富艺技术	
鹤壁聚甲醛	6	富艺技术	2023 年投产
国能宁煤一期	6	富艺技术	二期在建
新疆心连心	6	富艺技术	2024 年投产
大连恒力	8	富艺技术	2024 年投产
兖矿鲁南一期	4	韩国 P&ID 技术	
唐山中浩	4	韩国 P&ID 技术	
新疆国业一期	4	韩国 KRNC 技术	
兖矿鲁南二期	4	韩国 P&ID 技术	
云天化水富	3	波兰 ZAT 技术	
云天化长寿园区	6	波兰 ZAT 技术	
中海油天野	6	波兰 ZAT 技术	因技术问题一直 未达产
国能宁煤二期	6	富艺技术	在建
山东利华益	8	富艺技术	在建
内蒙古卓正	6	保密	在建
新疆国业二期	6	青岛聚合利安技术	在建
兖矿鲁南三期	6	青岛聚合利安技术	在建

2 共聚甲醛生产工艺

共聚甲醛生产流程由单体制备单元与聚合单元 2 部分构成。

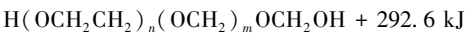
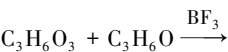
单体制备: 甲醛合成→甲醛浓缩→三聚甲醛 (TOX) 合成精制→二氧五环 (DOX) 合成。

聚合单元: 分为湿法聚合与干法聚合, 为工艺核心差异点。

2.1 湿法聚合工艺

2.1.1 聚合反应

以三聚甲醛 (TOX) 为主单体、二氧五环 (DOX) 为共聚单体, BF₃ 为阳离子引发剂, 甲缩醛为分子质量调节剂。反应式如下:



TOX、DOX、Methylal (甲缩醛) 由线形混合器控制均匀混合后注入聚合反应器, BF₃ 作为引发剂从另一个注入口进入。反应温度为 150℃, 反应压力为 0.01 MPa。初始聚合物为小片状固体, 反应热由流过反应器夹套的冷却水带走。片状 POM 进入研磨机进行粉碎, 使 POM 粉粒径小于 0.5 mm。粉碎后的浆液迅速排入骤冷槽, POM 浆液通过液-固离心机进行分离。分离出的液相送至储槽并经输送泵及过滤器后再送至 TOX 区回收。

POM 粉含有 30% 水溶液, 湿 POM 粉被送至干燥机, 干燥机使用氮气作为循环载体, 工作条件为 50 mm 水柱, 125℃ 高温的 POM 的干燥粉被送到冷却器中冷却, 冷却后的 POM 粉送到贮存罐中, 部分 POM 粉送到 POM 粉与稳定剂的混合器中混合, 再经螺旋输送机送到贮存罐中。

2.1.2 后处理

干燥后的 POM 粉和稳定剂注入到双螺杆挤出机中混合, 聚合物和稳定剂在挤出机中得以混合均匀, 挤出机的温度控制在 180~200℃。为去除甲醛气及使树脂安定化, 使用三乙胺水溶液注入挤出机。挤出机经真空泵抽气去除甲醛气。混合后, 融化的材料将在水中被剪裁为粒状的 POM。粒状聚甲醛和水通过液-固分离器分开, 水则经水槽及输送泵送回挤出机循环使用。含水的粒状 POM 再经振动筛选机后进入储槽, 经风送去桶式干燥机中干燥, 分离水分和甲醛, 在此干燥的粒状共聚甲醛颗粒存放于 POM 粒槽, 再经 POM 粒混合槽混合, 使每批次 POM 粒的品质稳定, 然后 POM 粒经筛选机筛选适当粒径, 再送包装机包装为成品。

湿法聚合特点: 湿式研磨+液相钝化, 粉料含水率较高, 后处理需多级干燥与脱挥, 工艺成熟、运行稳定, 可满足食品、医药级 FDA/NSF 认证要求。

湿法工艺基本路线示意图见图 1。

2.2 干法聚合工艺

2.2.1 聚合

从工艺角度而言最重要的操作是下列操作: 聚合、研磨和催化剂钝化、单体脱出、聚合物粉料稳定化、造粒和脱气、粒料的干燥。

(1) 聚合。拟采用两级聚合工艺, 聚合机采用双轴捏合搅拌反应器, 特点是自由体积大, 换热面积大, 破碎功能强, 能防止反应生成条块状初级聚合物, 且能及时移走反应热。加料系统将采用压力罐+质量流量计+流量调节阀组成, 以保证连续稳

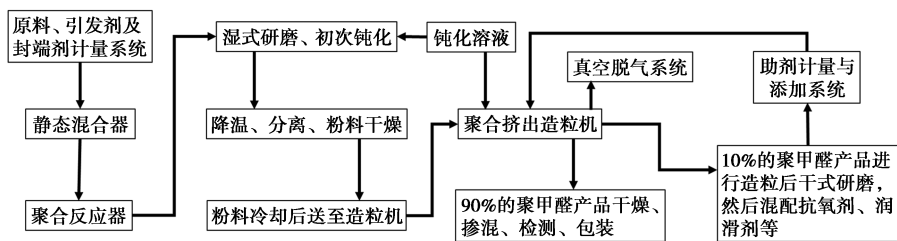


图 1 湿法工艺路线示意图

定加料。由于聚合物从聚合机出来后,基本为粉料,二级聚合机最后两段,采用 125℃ 蒸气加热,脱出未反应甲醛。聚合反应单线生产能力 2 万 t/a,两级转化总转化率可达 85%~94%。

(2) 研磨和催化剂钝化。由于聚合后粉料粒度较小,为了防止研磨过程中初级聚合物与水分接触,二级反应器后增加一个钝化器,在此将钝化剂与初级聚合物混合,使催化剂失活,钝化剂加入比例为 2%~2.5%,实现充分混合和钝化。钝化剂配制采用自动比例配制。

由于初级聚合物的粒度可能在 10 mm。钝化后研磨,粒度为 1 mm 全过筛,0.1 mm 以下比例不超过 20%,超过 20% 对造粒机运行稳定性影响非常大。

研磨后第二次钝化(加入比例为 1~1.5)。确保钝化充分。

(3) 聚合物粉料稳定化。该过程分为 2 个阶段:添加剂预混,包括 5 种物料的进料器和一个用于匀质化的混合器;聚合物粉料的稳定化。聚合物稳定化过程在聚合物混合器中进行。将聚合物粉料和添加剂投入混合器的称重器可以保证添加剂与粉料适当的比例。

(4) 造粒和脱气。该过程在有真空脱气功能的

双螺杆中进行。最终的 POM 品质在很大程度上取决于熔融 POM 的脱气。从 POM 脱出来的是三聚甲醛和甲醛。从造粒机出来的这些气体被真空泵吸出然后在吸收塔被循环甲醛液吸收下来。挤出机中已脱气的聚合物进入机头进行水下造粒。然后在离心干燥器中干燥。造粒单元最终的产品是粒径为 2~4 mm 的粒状产品,表面吸附有少量的水和甲醛。

(5) 粒料的干燥。在造粒单元出来的粒料被送入干燥器,为粉体流干燥器,粒料在换热板间流动并加热到 140℃,送入退火槽停留 6~8 h,表面甲醛降低到 20×10^{-6} 左右。为了带出干燥脱出的甲醛和水分,按气固体积比 100 加入空气,含甲醛的空气从干燥器顶部采出后,直接送废气总管,再焚烧做无害化处理。出干燥器的粒料进入粉体流冷却器,在此经冷水降温到 60℃ 以下,经风送系统输送到成品掺混仓进行掺混包装。

2.2.2 掺混和包装

典型的 6 万 t 装置设置 4 个成品仓,2 套掺混系统,2 条自动包装线(包装能力为 12.5 t/h)。

干法特点:干式研磨、气相/固相钝化,粉料含水率极低,干燥负荷小;但工艺控制精度要求高,粉料粒径分布对造粒稳定性影响显著。

干法工艺基本路线示意图见图 2。

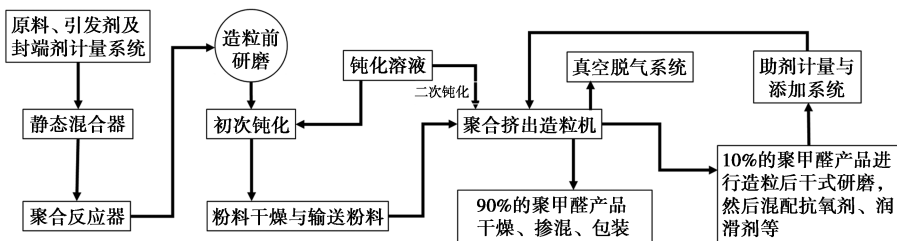


图 2 干法工艺路线示意图

干法工艺和湿法工艺基本上属于大同小异,反应机理都是阳离子聚合反应。但是由于干法工艺转化率稍高于湿法工艺,所以形成造粒前研磨工艺不同,其次是由于钝化剂配方不同,形成造粒前钝化工艺略有不同,湿法工艺在粗聚合物排入研磨机的同

时,向研磨机里添加了钝化溶液,增加了反应时间;而干法工艺钝化溶液效率高,故在粗聚合物研磨后添加,即可满足生产需要。由于造粒前研磨工艺的不同,湿法工艺粗聚合物粉料含水率高,而干法工艺粗聚合物粉料含水率很低,故采用了不同的干燥工

艺。2 种工艺均可以大规模生产出合格的共聚甲醛产品。

2.3 典型专利商工艺对比

目前,国内外拥有共聚甲醛生产技术的公司有美国杜邦及塞拉尼斯公司、西欧巴斯夫公司、波兰 ZAT 公司(Zakłady Azotowe Tarnowie – Mościcach S. A)、日本宝理公司和旭化成公司、香港富艺国际工程有限公司及韩国 P&ID 公司等。这些公司的生

产技术大同小异,但各具特色,主要在聚合工艺的选择上有较大区别,即干法聚合工艺和湿法聚合工艺。

多数国外聚甲醛厂商对我国实行技术壁垒,不转让聚甲醛生产技术,仅有波兰 ZAT、香港富艺、韩国 P&ID 等少数企业可提供聚甲醛生产工艺。现将波兰 ZAT 公司、韩国 P&ID 公司和富艺公司的工艺技术进行比较如表 2 所示。

表 2 共聚甲醛生产技术比较(不含甲醛制备)

	富艺技术	波兰 ZAT	韩国 P&ID 技术
甲醛浓缩	1.单级真空升膜浓缩 2.出料浓度 70% 3.蒸发器与分离器一体 4.进入浓醛液位槽,然后分配进入反应器	1.单级真空升膜浓缩 2.出料浓度 60% 3.蒸发器与分离器一体 4.进入浓甲醛储槽,然后经泵送到反应器	1.单级真空升膜浓缩 2.出料浓度 74% 3.蒸发器与分离器分开 4.直接进入三聚甲醛反应器
TOX(三聚甲醛)工艺	苯萃取(碱洗)+脱轻脱重组分塔 1.易操作,故障率低 2.废液少 3.对后续聚合容易 4.能耗较低	熔融冷冻结晶法 1.操作有难度,机械故障率高 2.废液量大 3.TOX 纯度低 4.能耗较高	苯萃取+苯回收+脱轻组分 1.易操作,故障率低 2.废液少 3.TOX 纯度高 4.能耗较低
聚合工艺	1.单线聚合能力 3 万 t 以上 2.分子质量调节剂甲缩醛 3.采用湿法研磨封端 4.符合 FDA(美国)、NSF(欧洲)食品及医药级	1.单线聚合能力小,5000~7500 t,最大 1 万 t 左右 2.分子质量调节剂丁缩醛 3.采用热熔法封端,需加入荧光剂增白,无法用于食品及医药级的后加工 4.工艺包专利不转让	1.平板捏合双轴反应器,三台反应器,每台 4 段,L/D=10,转化率 93%~94%,单线生产能力 2 万 t/a 2.分子量调节剂甲缩醛 3.采用干法工艺,操作难度大,产品质量不稳定
产品牌号	转换周期短,较容易	转换周期长,较困难	转换周期短,较容易
环保及卫生	所有的操作均是连续化生产,采用高等级的设备及材料可保证生产装置高效连续运行减少泄露和污染物排放,符合安全和清洁生产的要求。该工艺技术无有机废液排出,无需设置废液焚烧设施。	三聚甲醛反应和结晶采用搪瓷釜,搪瓷釜容易造成设备维修工作量大和易泄露问题。该工艺在生产中会产生有机废液排出,需增设废液焚烧炉对其进行处理	稀醛回收单元甲醛回收塔是连续化生产,三聚甲醛合成催化剂浓度低、副产物少,不产生重废,G9 牌号产品中的 VOC 含量保证值为 50ppm,VOC 正常含量为 30ppm,可按照用户的要求可调整到 20ppm,符合安全和清洁生产的要求。
蒸气	11 t/t 聚甲醛	9 t/t 聚甲醛	11.5 t/t 聚甲醛
电	950 kWh/t 聚甲醛	960 kWh/t 聚甲醛	700 kWh/t 聚甲醛
冷冻水	15 m ³ /t 聚甲醛	560 m ³ /t 聚甲醛	10.9 m ³ /t 聚甲醛

香港富艺、韩国 P&ID 和波兰 ZAT 聚甲醛主工艺流程相似,几乎都由二氧五环(DOX)和三聚甲醛(TOX)合成精制、共聚甲醛制备、挤出、造粒及包装等工序组成。3 种工艺最大的不同点如下。

(1)P&ID 工艺无二氧五环单体制备单元,需外购二氧五环,富艺和 ZAT 工艺都有二氧五环制备单元。

(2)TOX 制备单元。香港富艺、波兰 ZAT、韩国 P&ID 合成催化剂都是硫酸,萃取阶段选用的萃取

剂不同;因 TOX 和水共沸,不能通过普通精馏得到 TOX 纯品,需配合结晶分离和萃取制得纯品,香港富艺精制选用液液萃取法,波兰 ZAT 选用熔融冷冻分离,韩国 P&ID 选用气液萃取法。

(3)聚合工段。波兰 ZAT、韩国 P&ID 聚合转化率较高,造粒前采用干式研磨,香港富艺聚合转化率较低,造粒前采用湿式研磨。

(下转第 65 页)

- [12] Chen X, Wang H, Chen M, *et al.* Co-function mechanism of multiple active sites over Ag/TiO₂ for formaldehyde oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119543.
- [13] Xiao M, Yang X, Peng Y, *et al.* Confining shell-sandwiched Ag clusters in MnO₂-CeO₂ hollow spheres to boost activity and stability of toluene combustion [J]. *Nano Research*, 2022, 15(8): 7042–7051.
- [14] Wu P, Zhao S, Jin X, *et al.* Acid-activated layered δ-MnO₂ promotes VOCs combustion [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 574: 151707.
- [15] Wu S, Liu H, Huang Z, *et al.* O-vacancy-rich porous MnO₂ nanosheets as highly efficient catalysts for propane catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 312: 121387.
- [16] Yan D, Mo S, Sun Y, *et al.* Morphology-activity correlation of electrospun CeO₂ for toluene catalytic combustion [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125860.
- [17] Su Z, Yang W, Wang C, *et al.* Roles of Oxygen Vacancies in the Bulk and Surface of CeO₂ for Toluene Catalytic Combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12684–12692.
- [18] Yang B, Zhang M, Zeng Y, *et al.* Promotional effect of surface fluorine species on CeO₂ catalyst for toluene oxidation [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 512: 111771.
- [19] Wang M, Hong X, Chen J, *et al.* Two-step hydrothermal synthesis of highly active MnO_x-CeO₂ for complete oxidation of formaldehyde [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135854.
- [20] Shen Y, Deng J, Han L, *et al.* Low-temperature combustion of toluene over Cu-doped SmMn₂O₅ mullite catalysts via creating highly active Cu²⁺-O-Mn⁴⁺ sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 10433–10441.
- [21] Yin R, Chen J, Mi J, *et al.* Breaking the activity-selectivity trade-off for simultaneous catalytic elimination of nitric oxide and chlorobenzene via FeVO₄-Fe₂O₃ interfacial charge transfer [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 3797–3806.
- [22] Yang L, Liu Q, Han R, *et al.* Confinement and synergy effect of bimetallic Pt-Mn nanoparticles encapsulated in ZSM-5 zeolite with superior performance for acetone catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121224.
- [23] Li N, Huang B, Dong X, *et al.* Bifunctional zeolites-silver catalyst enabled tandem oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2209.
- [24] Ding D, Yan B, Wang Y, *et al.* Fabrication of h-BN/SiO₂ nanofibers showing high olefins productivity in oxidative dehydrogenation of propane [J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(14): 3312–3318.
- [25] Dong F, Han W, Han W, *et al.* Assembling core-shell SiO₂@Ni₃Co₂O₄ nanotube decorated by hierarchical NiCo-Phyllosilicate ultrathin nanosheets for highly efficient catalytic combustion of VOCs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121524.
- [26] 段明华, 牟真, 李进军, 等. Co₃O₄/介孔分子筛催化剂对苯催化完全氧化的研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2(8): 1087–1091.
- [27] Wang J, Wu Z, Niu Q, *et al.* Highly efficient adsorptive removal of toluene using silicon-modified activated carbon with improved fire resistance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125753.
- [28] Li J, Xu Z, Wang T, *et al.* A versatile route to fabricate Metal/UiO-66 (Metal=Pt, Pd, Ru) with high activity and stability for the catalytic oxidation of various volatile organic compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 136900.
- [29] Dong F, Han W, Guo Y, *et al.* CeCoO_x-MNS catalyst derived from three-dimensional mesh nanosheet Co-based metal-organic frameworks for highly efficient catalytic combustion of VOCs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126948.
- [30] Dong C, Yang J, Xie L, *et al.* Catalytic ozone decomposition and adsorptive VOCs removal in bimetallic metal-organic frameworks [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 4991. ■

(上接第 59 页)

(4) 钝化阶段。波兰 ZAT 工艺的钝化溶液使用三乙醇胺和乙酸镁水溶液配制, 而香港富艺工艺的钝化溶液使用三乙胺和水配制。

(5) 粉料干燥工艺。波兰 ZAT 工艺采用板式干燥器进行热氮气循环干燥, 造粒前的聚甲醛粉料得以干燥, 香港富艺工艺采用湿式研磨, 先进行离心分离, 再利用转桶式干燥机, 充分干燥物料, 干燥器使用氮气密封, 避免物料高温氧化。2 种工艺的干燥效果都较好。

3 结论

(1) 共聚甲醛工艺以湿法、干法聚合为核心, 湿法侧重高品级与稳定性, 干法侧重高转化与低含水率。

(2) 富艺、韩国 P&ID、波兰 ZAT 工艺各有适配场景: 富艺工艺综合最优, 适合新建与高端化; 韩国

P&ID 电耗低、ZAT 蒸气低, 但冷冻水与运维成本高。

(3) 国内产业需突破聚合控制、稳定剂配方、高端牌号开发等瓶颈, 走节能化、大型化、高端化路线, 加快实现进口替代。

参考文献

- [1] 赵丽. 中国聚甲醛行业分析与建议 [J]. *现代化工*, 2025, 45(3): 13–18.
- [2] 吴阁, 胡全利. 聚甲醛生产工艺比较分析 [J]. *中国塑料*, 2024, 38(1): 41–43.
- [3] 王敏, 李西春, 廖广明. POM 生产技术及改性研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(12): 155–162.
- [4] 牟玉强, 马立莉, 于祺, 等. 聚甲醛生产现状概述 [J]. *化学工程与装备*, 2021, (1): 211–212.
- [5] 牛磊, 范娟娟, 黄茂辉. 聚甲醛生产工艺及国内发展状况的研究 [J]. *化学工程师*, 2012, (2): 47–49.
- [6] 李剑光, 吉训健. 聚甲醛行业情况及预测 [J]. *现代塑料加工应用*, 2023, 35(1): 60–63.
- [7] 贾镜渤. 共聚甲醛制备的工艺管理探究 [J]. *煤炭与化工*, 2023, 46(4): 123–125. ■