

甲酸甲酯直接水解法制甲酸的研究*(II) 流程模拟分析

张克城 陆乃宸 何力生 张颂斌 王 莉

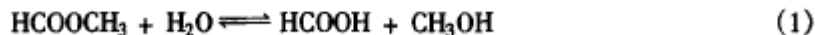
(山东省化工研究院, 济南 250014)

摘 要 对文献发表的几种甲酸甲酯直接水解法制甲酸的工艺流程进行了讨论, 提出了一种改进的工艺流程. 在本文(I)报动力学研究的基础上, 用数学模拟方法研究了酯水摩尔比 β 对装置年产量和能耗的影响. 结果表明, 在 $\beta=1:3\sim 1:2$ 时最为有利.

关键词 甲酸甲酯 甲酸 水解 流程模拟

引言

甲酸甲酯直接水解生成甲酸和甲醇是可逆反应



其水解平衡常数较低, 为推动式(1)的反应向右进行, 提高甲酸甲酯的平衡转化率, 工业上提出了两种类型的工艺方案. 其一是使式(1)左端两个反应物之一过量, 即水过量^[1]或酯过量^[2], 以推动反应向生成甲酸的方向进行. 其二是采用符合化学计量关系的酯水比, 在叔胺(R_3N)或 *N*-戊基咪唑存在下进行水解反应^[3], 产物甲酸与叔胺等生成盐, 即时从系统中分离出来, 以推动反应趋于完全. 后一种工艺由于引入了新的物种, 增加了原材料消耗、能耗和工艺操作的复杂性, 因此未见有大型工业化装置报道. 对于第一类工艺方案, 水过量或酯过量均能达到增大水解推动力的目的, 但不同的酯水摩尔比(β)对反应器的时空产率和装置的总能耗, 具有举足轻重的影响.

按本文(I)报, 水解反应的速率方程为

$$r_F = -dc_F/dt = kc_A^{0.75}(c_Fc_W - c_Ac_M/K) \quad (2)$$

甲酸甲酯和水浓度的乘积 c_Fc_W 是影响正反应速率的一个重要因素, 由于酯和水的摩尔密度(质量以摩尔表示的密度)差异显著, 0℃时依次为 $16.7\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $55.6\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 因此 β 的变化对反应器中 c_Fc_W 值的影响很大. 另一方面, 甲酸甲酯和水的摩尔汽化热也相差悬殊, 因此 β 对水解后分离回收过程的能耗亦必产生严重影响.

本文首先讨论文献中报道的多种水解流程的利弊, 提出一种较合理的流程, 然后用数学模拟方法来定量地研究酯水比对装置总效益的影响.

1 生产工艺流程的确定

关于自催化条件下甲酸甲酯直接水解制取甲酸的工艺过程, 文献中公开报道的流程主要

1997-04-25 收到初稿, 1997-10-05 收到修改稿.

联系人及第一作者: 张克城, 男, 49岁, 高级工程师.

* 山东省自然科学基金资助项目(No.94B-0311).

有 3 种。

第一种流程^[1]的特点是水解反应器为完全混合流型,釜中物料已含有足够量的产物甲酸供自催化之用,同时已生成甲醇的量足以使酯在体系中溶解呈均相,因此原则上不必在进料中添加此二组分。但仅用一个完全混合反应器来完成一个平衡常数很低的可逆反应,达到的水解转化率势必极低,反应器庞大且能耗高。该工艺的进料采用较低的酯水摩尔比,即水过量,以推动反应向水解方向进行,但这势必会增强预分塔中的再酯化现象,降低了酯的总转化率。

第二种流程^[2]中的主反应器为活塞流反应器,消除了第一种流程的缺点。但为提供初始水解反应所需的催化剂甲酸以及使体系呈均相的甲醇量,设置了预水解反应器。但该反应器仍为活塞流型,在进料中不含甲酸、甲醇的情况下,反应似不会理想。水解混合物中的一部分甲酸甲酯闪蒸出并返回主水解反应器,使化学平衡向有利于水解的方向移动,提高了总水解率。该流程与第一个流程相反,在主水解反应器中采用了较高的酯水比,即酯过量,以提高水解速率,且使塔 4 中仍保留有较多的酯,以抑制塔内的再酯化现象。

第三种流程水解精馏塔^[3]包括了甲醇与 CO 羰基化制取甲酸甲酯的工艺部分。是集水解反应和水解产物分离为一体的,水从塔上部加入,与塔中上升的甲酸甲酯在塔板上进行水解反应,同时完成酯、醇、酸、水的分离。这种集水解与分离为一体的工艺简化了设备,但势必使水解反应过程不能在最理想的条件(酯水比,温度)下进行,总效果上是否经济合理尚需作进一步的探讨。

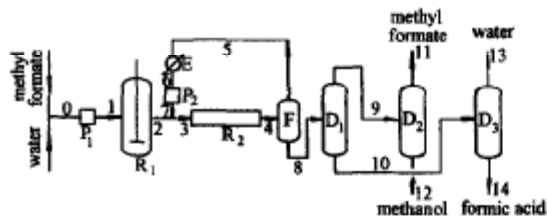


Fig.1 Simulation process for direct hydrolysis of methyl formate

P₁、P₂—pump; R₁—CSTR; R₂—PFR; F—flash vessel;
E—condenser; D₁—preliminary column;
D₂—column for methanol and formate;
D₃—column for acid and water;
0, 1, 2, ..., 14—stream number

本文进行模拟的水解流程如图 1 所示,它是以前 3 种流程为基础加以改进得出的,既具有前 3 种流程的优点,同时又克服了完全混合水解反应器过分庞大以及活塞流主水解反应器投资昂贵的缺点。图 1 中闪蒸循环过程的取舍,以及反应器 R₁ 和 R₂ 的酯转化率负荷分配,将通过模拟计算来确定。

如图 1 所示的甲酸甲酯水解工艺流程比较简单,其物料流仅一个回路,只需一层迭代计算,迭代断点取在回路的流股 7 上。整个流程模拟采用序贯模拟法,各单元模块的组合采用数据连接驱动方法,达到了生产工艺流程模拟

软件包组建方便、迭代过程稳定可靠的目的。系统中汽、液相焓和各组分逸度等热力学性质均采用 SHBWR^[4]状态方程计算。

2 主要单元设备的数学模型

2.1 完全混合反应器 R₁

设定态条件下 R₁ 中甲酸甲酯转化率为 X₁, 对酯作物料衡算即得

$$X_1 = \tau k(z_{1,P}\rho_2)^{1.75}(R_{1,A} + X_1)^{0.75} \quad (3)$$

$$[(1 - X_1)(R_{1,W} - X_1) - (R_{1,A} + X_1)(R_{1,M} + X_1)/K]$$

设 R₁ 反应器所需换热面积为 A, 则 R₁ 热量衡算式为

$$F_1 c_{P_2} (T_2 - T_1) + F_1 z_{1,F} X_1 H_T = UA(T_s - T_2) \quad (4)$$

2.2 活塞流反应器 R₂

图2中R₂为壳程用饱和蒸汽加热的列管式反应器,其中甲酸甲酯转化率 X_2 、反应温度 T 均为反应器轴向长度 l 的函数.设反应器全长为 L_{R_2} ,反应器入口温度为 T_3 ,并令 $\zeta = l/L_{R_2}$, $\theta = T/T_3$ 进行无量纲化,可得

$$dX_2/d\zeta - k_a \exp(-\varepsilon/\theta) f(X_2) = 0 \quad (5)$$

$$d\theta/d\zeta + J_1 k_a \exp(-\varepsilon/\theta) f(X_2) - J_2(\theta_s - \theta) = 0 \quad (6)$$

式中

$$f(X_2) = (R_{3,A} + X_2)^{0.75} [(1 - X_2)(R_{3,W} - X_2) - (R_{3,A} + X_2)(R_{3,M} + X_2)/K] \quad (7)$$

$$\text{边界条件为} \quad \zeta = 0, X_2 = 0, \theta = 1 \quad (8)$$

由方程组式(5)~式(8),可解得R₂中酯转化率分布 $X_2(\zeta)$ 和温度分布 $\theta(\zeta)$,而 $T(\zeta) = T_3\theta(\zeta)$.

2.3 精馏塔 D₁(预分塔)

D₁精馏塔中分离物系在操作条件下存在反应产物的再酯化反应.因此在物料衡算模型中应考虑反应影响.

图2为D₁塔中任意 i 板的物料情况.设 i 板存液量为 W_i ,液相中酯消耗速率为 $r_{i,F}$ (为负值).

(1) 物料衡算方程

鉴于液相中伴有反应,物料衡算方程采用带有时间积累项的最一般形式

$$W_i dx_{i,j} / dt = G_i g_{i,j} + L_{i-1} x_{i-1,j} + V_{i+1} y_{i+1,j} - L_i x_{i,j} - V_i y_i - (W_i / \gamma_i)(-\alpha_j) r_{i,F} \quad (9)$$

其中 $r_{i,F}$ 由式(2)可推得

$$r_{i,F} = k_i \gamma_i^{2.75} x_{i,A}^{0.75} (x_{i,F} x_{i,W} - x_{i,A} x_{i,M} / K_i) \quad (10)$$

计算中,通过迭代循环使积累项趋近于零.式中 k_i 和 K_i 为第 i 板条件下的速率常数和平衡常数,后者是按第 i 板温度和D₁塔进料的原始组成的 β 值估算[参见本文(I)报].

(2) 热量衡算方程及相平衡方程

由于反应焓甚微,可略去,因此热量衡算与一般精馏塔无异.相平衡方程也与一般精馏塔相同,均略去.

3 闪蒸循环对水解反应的影响

为了探讨图1流程中闪蒸循环工序对水解过程的影响,本文在各种不同的酯水摩尔比 β 下,对闪蒸后气相物料循环回R₂反应器入口和不带循环(即取消5、6、7股)的两种方案作了数学模拟比较.为便于比较,不同 β 值的模拟中,进料体积流率和R₁、R₂的大小基本保持不变,即比较是在装置投资相同的条件下进行的.

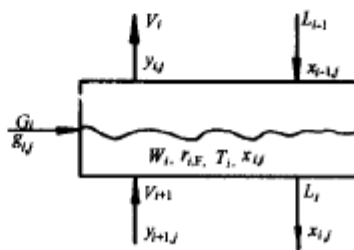


Fig.2 Stream diagram on i -plate of preliminary column D₁

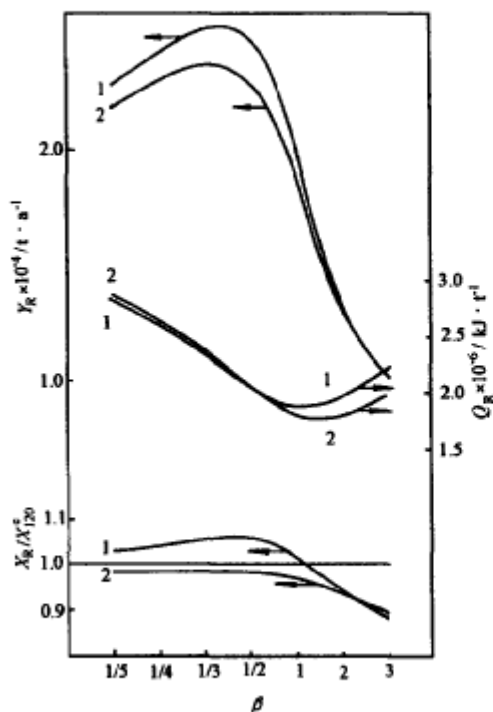


Fig.3 Effect of recycling flash vapour on hydrolysis
1—recycling flash vapour ; 2—no recycling flash vapour

模拟计算条件见表 1, 计算结果示于图 3. 图中 Y_R 为图 1 反应部分(0~8 股)的甲酸年产量, Q_R 为每吨甲酸在 0~8 股间所耗能量, 但其中未包括冷凝器 E 的能耗, 因为这部分能量可通过与 1 股进料热交换回收. X_R/X_{120} 为 0~8 股间水解反应总转化率与 120 °C (R_2 出口物料温度上限)下按 0 股进料组成计算的平衡转化率之比. 从图 3 可见, 闪蒸循环流程的总转化率高于不循环流程, 甚至超过了平衡转化率, 这是由于闪蒸循环这一物理手段提高了 R_2 中反应物酯的浓度, 从而使化学平衡向有利于生成甲酸方向移动的结果. 从 Y_R 、 Q_R 曲线看, 水过量($\beta < 1$)时闪蒸循环流程 Y_R 、 Q_R 曲线均优于不循环流程. 而在酯过量时($\beta > 1$), 闪蒸循环流程的 Q_R 曲线略高于不循环流程, 能耗稍大. 但与水过量时相比, 相同设备投资下的甲酸年产量 Y_R 值过低, 并不适合于工业生产. 因此从流程的反应部分来看, 应采用 $\beta < 1$, 此时方案 1 和 2 的能耗曲线几乎重合, 而方案 1 的 Y_R 曲线则明显高于方案 2. 所以在图 1 中采用带闪蒸循环的工艺

应该是有利的, 而 β 的最适宜值则位于 1:2 附近.

Table 1 Condition of process simulation for hydrolysis of methyl formate

No.	feed					state		R_1			R_2				P_c /MPa	P_t /MPa
	β	$z_{0,F}$	$z_{0,W}$	$z_{0,A}$	$z_{0,M}$	F_0 /kmol·s ⁻¹	F_V /m ³ ·h ⁻¹	τ /s	V_{R_1} /m ³	T_2 /°C	n	d /mm	L_{R_2} /m	T_c /°C		
1	1:5	0.1667	0.8333	0	0	0.1695	15.24	3600	16.66	100	19	50	40	120	0.7	0.2
2	1:4	0.2000	0.8000	0	0	0.1595	15.14	3600	16.57	100	19	50	40	120	0.7	0.2
3	1:3	0.2500	0.7500	0	0	0.1464	15.00	3600	16.45	100	19	50	40	120	0.7	0.2
4	1:2	0.3333	0.6667	0	0	0.1288	14.85	3600	16.33	100	19	50	40	120	0.8	0.2
5	1:1	0.5000	0.5000	0	0	0.1039	14.74	3600	16.29	100	19	50	40	120	1.0	0.2
6	2:1	0.6667	0.3333	0	0	0.0870	14.76	3600	16.40	100	19	50	40	120	1.1	0.2
7	3:1	0.7500	0.2500	0	0	0.0804	14.78	3600	16.49	100	19	50	40	120	1.1	0.2

4 水解反应器 R_1 和 R_2 的负荷分配

R_1 为完全混合反应器, 器中浓度与出口流(流股 2)相同, 因此按式(2)其水解反应速率可表示为

$$r_F = kc_{2,A}^{0.75}(c_{2,F}c_{2,W} - c_{2,A}c_{2,M}/K) \quad (11)$$

由式(1)化学计量关系可将上式中诸浓度表示成 R_1 的酯转化率 X_1 的函数, 即

$$r_F = k(z_{1,F} \rho_2)^{2.75} (R_{1,A} + X_1)^{0.75} [(1 - X_1)(R_{1,W} - X_1) - (R_{1,A} + X_1)(R_{1,M} + X_1) / K] \quad (12)$$

以表 1 中序号 3、4 的条件为例, r_F 与 X_1 的关系如图 4 所示。曲线存在极值, $r_{F,\max}$ 均出现在 $X_1 = 0.2$ 附近, 此时单位反应容积的水解量最大。所以单从 R_1 的造价来考虑, 取 $X_1 = 0.2$ 是最合算的。不过相对于平衡转化率 X_1^* (图中 $r_F = 0$ 处) 来讲, 大部分水解任务将由列管式活塞流反应器 R_2 承担, 而后的造价则比 R_1 大得多。

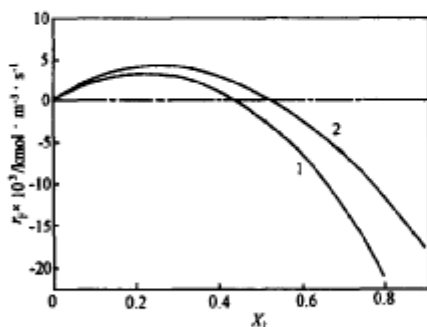


Fig. 4 r_F vs. X_1
 β : 1—1:2; 2—1:3

究竟取 X_1 为多少最经济? 这显然是一个有约束最优化问题。约束条件为反应总转化率达到指定值, 优化目标为反应器 R_1 和 R_2 的总造价最低。

按济南某化工厂的实际基建资料, 如表 1 所示结构的 R_1 、 R_2 反应器的造价依次如下。

$$\text{完全混合反应器 } R_1 \quad P_{R_1} = 13.665 V_{R_1}^{0.53} \quad \text{万元} \quad (13)$$

$$\text{活塞流反应器 } R_2 \quad P_{R_2} = 3.6 L_{R_2} \quad \text{万元} \quad (14)$$

作者在约束条件为 $X_R = 1.05 X_{120}^*$ 下, 计算了 R_1 的负荷比 $X_1 \cdot X_R^{-1}$ 与 $R_1 + R_2$ 总造价的关系, 结果示于图 5。由图可见, 在酯水比 $\beta = 1:2$ 和 $1:3$ 的情况下, 反应器总造价最低的 $X_1 \cdot X_R^{-1}$ 均为 0.86。按表 1 的工艺条件, 此时 R_1 的平均停留时间均为 60 min ($V_{R_1} \approx 16 \text{ m}^3$), R_2 的总长 $L_{R_2} \approx 40 \text{ m}$ 。

5 全流程模拟结果

应用如图 1 所示伴有闪蒸循环的甲酸甲酯水解生产工艺流程所建的模拟软件包, 计算了在不同 β 值下各主要单元过程 R_1 、 R_2 、F、 D_1 等的定态操作状态、各股物流的流量、组成和热力学性质, 以及甲酸的产量和能耗, 可对不同工艺条件下的各个生产过程的运行状态有较全面的了解和比较, 并从中选择较佳工艺条件。

上述模拟计算的条件和主要结果示于表 1、2 及图 6、图 7。表 2 中 X_D 为 D_1 塔中酯的水解转化率, 负值表示塔内存在的实际上是水解的逆反应——再酯化, 再酯化率 ($-X_D$) 随着

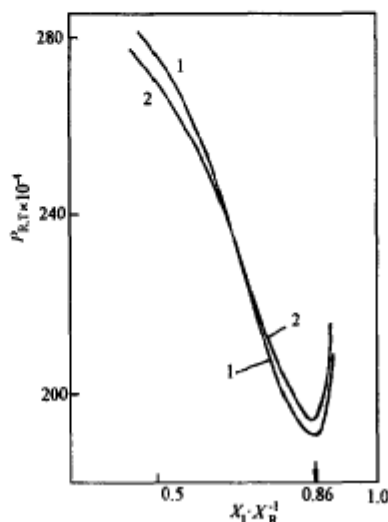


Fig. 5 Relation between $X_1 \cdot X_R^{-1}$ and total price of reactor R_1 and R_2
 β : 1—1:2; 2—1:3

β 值的提高而下降, 即酯过量有利. 但从总效果来看, 在所模拟的条件下仍以进料酯水比 $\beta = 1:3 \sim 1:2$ 为最佳, 甲酸年产量较高, 而能量消耗则较低. 此时尽管 D_1 塔存在再酯化反应 (见图 7), 但由于反应系统中酯转化率较高, 使总的水解平衡程度 X_T/X_{120}^* 仍可接近于 1 (见表 2, 其中 X_T 为包括 D_1 塔中再酯化反应在内的全流程的酯总转化率). 这正是本水解工艺的特色之一.

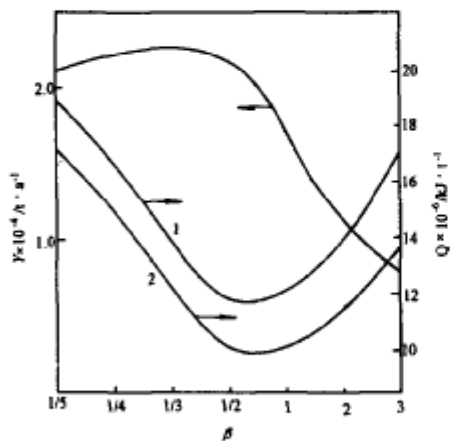


Fig. 6 Influence of molar ratio of formate with water β on yield and energy consumption
1— Q_h ; 2— Q_c

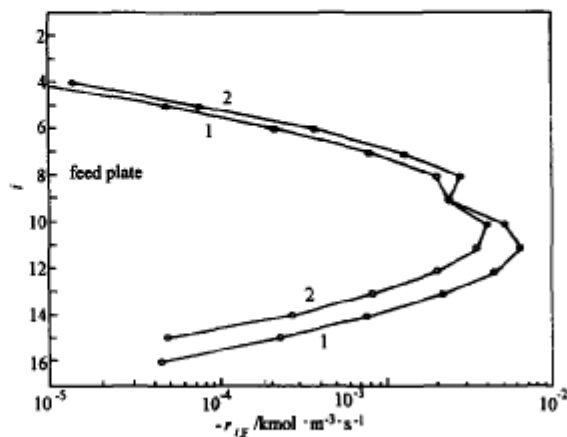


Fig. 7 Distribution of reesterification rate ($-r_{i,r}$) on column D_1
 β : 1—1:2; 2—1:3

Table 2 Result of process simulation

No.	β	X_{120}^*	X_R	$X_R \cdot (X_{120}^*)^{-1}$	X_D	X_T	$X_T \cdot (X_{120}^*)^{-1}$	Y /t·a ⁻¹	$Q_h \times 10^{-6}$ /kJ·t ⁻¹	$Q_c \times 10^{-6}$ /kJ·t ⁻¹
1	1:5	0.6588	0.6798	1.03	-0.1370	0.6356	0.97	21282	19.1	17.3
2	1:4	0.6126	0.6389	1.04	-0.1319	0.5913	0.97	22347	16.8	15.0
3	1:3	0.5508	0.5808	1.05	-0.1265	0.5278	0.96	22869	14.1	12.3
4	1:2	0.4630	0.4903	1.06	-0.1027	0.4379	0.95	22275	12.4	9.96
5	1:1	0.3242	0.3307	1.02	-0.0746	0.2807	0.87	17275	12.1	9.92
6	2:1	0.2141	0.2037	0.95	-0.0448	0.1681	0.79	11530	14.0	11.2
7	3:1	0.1646	0.1470	0.89	-0.0334	0.1185	0.72	8585	17.3	13.7

6 结论

(1) 参考有关文献及本文(I), 提出了一个新的甲酸甲酯自催化水解生产甲酸的工艺流程.

(2) 模拟计算表明, 上述工艺流程在 $\beta = 1:3 \sim 1:2$ 时, 在相同规模装置上的甲酸年产量较高, 且单位能耗较低, 甲酸甲酯总转化率可接近于平衡转化率.

(3) 对两反应器 R_1 、 R_2 的设备参数进行了优选, 以尽量减少投资.

(4) 预分精馏塔采用常压操作, 模拟计算表明其再酯化反应主要在进料板及其上下 2~3 块板上进行, 再酯化率随 β 值的提高而下降, $\beta = 1:3 \sim 1:2$ 时约为 10%~12%.

符 号 说 明

A ——传热面积, m^2
 a ——反应管浸润周边, m
 c_j —— j 组分摩尔浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 $c_{k,j}$ —— k 股 j 组分摩尔浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 $c_{p,k}$ —— k 股摩尔热容, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 d —— R_2 列管内径, mm
 E ——反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$
 F_k —— k 股物料流率, $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$
 F_V ——物料体积流率, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 G_i ——精馏塔 i 板进料流率, $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$
 $g_{i,j}$ ——精馏塔 i 板进料中 j 组分的摩尔分率
 H ——焓, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$
 H_r ——水解反应焓, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$
 J_1 ——表征反应吸热与进料热之比的参数
 $(J_1 = z_{3,F} H_r / T_3 c_{p,3})$
 J_2 ——表征外加热与进料热之比的参数
 $(J_2 = \alpha L_{R_2} U / F_3 c_{p,3})$
 K ——反应平衡常数
 k ——反应速率常数, $(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1.75} \text{s}^{-1}$
 k_n ——无量纲速率常数
 $[k_n = L_{R_2} S \rho_3 (z_{3,F} \rho_3)^{1.75} k_0 / F_3]$
 k_0 —— k 的频率因子, $(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1.75} \text{s}^{-1}$
 L ——液相物料流率, $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$
 L_{R_2} —— R_2 反应器总长, m
 n —— R_2 反应器列管数
 l —— R_2 反应器长度变量, m
 P ——造价, 万元
 $P_{R,T}$ ——反应器总造价, 元
 p ——压力, MPa
 Q_c ——单位冷耗, $\text{kJ} \cdot \text{t}^{-1}$
 Q_h ——单位热耗, $\text{kJ} \cdot \text{t}^{-1}$
 $R_{k,j}$ —— k 股流中 j 组分与甲酸甲酯的摩尔比
 $(R_{k,j} = z_{k,j} / z_{k,F})$
 R_g ——气体常数, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 r_F ——以酯消耗表示的水解反应速率,
 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 S ——反应管内截面积, m^2
 T_i ——精馏塔 i 板温度, K

T_k —— k 股物料温度, K
 t ——时间, s
 U ——传热系数, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 V ——汽相物料流率, $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$
 V_{R_1} —— R_1 反应器有效体积, m^3
 W_i ——精馏塔 i 板存液量, kmol
 X_D —— D_1 塔酯转化率
 X_R ——反应部分酯总转化率
 X_T ——全流程酯总转化率
 X_1 ——反应器 R_1 酯转化率
 X_2 ——反应器 R_2 酯转化率
 $x_{i,j}$ —— i 板 j 组分液相摩尔分率
 Y ——年产量, $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$
 $\gamma_{i,j}$ —— i 板 j 组分汽相摩尔分率
 $z_{k,j}$ —— k 股物料 j 组分摩尔分率
 α —— j 组分在式(1)中的计量系数
 (反应物取负)
 β ——酯水摩尔比
 γ_i ——精馏塔 i 板液相摩尔密度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 ϵ ——无量纲活化能($\epsilon = E / R_g T_3$)
 ζ ——无量纲长度($\zeta = l / L_{R_2}$)
 θ ——无量纲温度($\theta = T / T_3$)
 ρ_k —— k 股物料的摩尔密度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 τ —— R_1 反应器平均停留时间, s

上角标

e ——平衡

下角标

A ——甲酸
 c ——冷却
 F ——甲酸甲酯
 f ——闪蒸器
 i ——精馏塔板序号
 j ——组分序号, $j = F, W, A, M$
 k ——流通股号, $k = 1, 2, \dots, 14$
 M ——甲醇
 R ——0~8 股物料
 r ——反应
 s ——夹套加热蒸汽
 W ——水

0——初始

参 考 文 献

- 1 Lynn J B , Homberg O A , Singleton A H . US. 3907884. 1975
- 2 Leonard J D . US. 4299981. 1981
- 3 Aguilo A , Hoderenko T . Hydrocarbon Processing , 1980, 59(11): 120 ~ 130
- 4 Starling K E , Han M S . Hydrocarbon Processing , 1972, 51(5): 129 ~ 132

STUDIES ON DIRECT HYDROLYSIS OF METHYL FORMATE INTO FORMIC ACID (Ⅱ) PROCESS SIMULATION

Zhang Kecheng, Lu Naichen, He Lisheng, Zhang Songbin and Wang Li
(Shandong Research Institute of Chemical Industry , Jinan 250014)

Abstract Some variations of the process for direct hydrolysis of methyl formate into formic acid claimed in the literatures have been discussed and an improved process has been proposed . Based on the studies for reaction kinetics in part (I) of this paper , the effect of methyl formate water molar ratio β on space - time yield and energy consumption of the improved process has been studied by mathematical simulation . The results indicate that the reaction process is more favorable at $\beta = 1:3 \sim 1:2$.

Keywords methyl formate , formic acid , hydrolysis , process simulation