

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0150143 (43) 공개일자 2016년12월29일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 5/333 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/34 (2006.01) C07C 5/32 (2006.01) C07C 5/41 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(52) CPC특허분류 C07C 5/333 (2013.01) B01J 21/06 (2013.01)		(72) 발명자 박상언 인천광역시 남구 매소홀로 340, 115동 1402호 (학익동, 학익풍림아이원아파트)
(21) 출원번호	10-2015-0086462	아브히셱
(22) 출원일자	2015년06월18일	인천광역시 남구 인하로 100 (용현동)
심사청구일자	2015년06월18일	모용환
		인천광역시 계양구 효서로 149 1동 408호 (효성동, 롯데아파트)
		(74) 대리인
		양성보

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 산소, 이산화탄소와 수분을 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 실시예들은 산소, 이산화탄소와 수분을 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양쪽성 촉매에 에틸벤젠(Ethyl benzene)을 이산화탄소 및 수분으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상과 함께 흘려주는 단계(제1 단계); 및 상기 제1 단계의 양쪽성 촉매에 산소를 주입하여 탈수소화 반응을 통한 상기 에틸벤젠을 변환에 따라 스티렌 단량체를 제조하는 단계(제2 단계)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법에 대한 것이다. 본 발명의 실시예들에 따르면, 산소와 수분을 첨가하여 반응이 진행됨에 따라 생성되는 촉매 표면의 코크스 형성을 억제 및 제거하고 이를 통해 에틸벤젠의 크래킹을 억제할 뿐만 아니라 이산화탄소와 수분의 상호작용을 통해 촉매 표면의 이산화탄소 표면흡착능력을 향상시켜 촉매 활성을 향상시킨 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/34 (2013.01)

C07C 15/46 (2013.01)

C07C 5/32 (2013.01)

C07C 5/41 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양쪽성 촉매에 에틸벤젠(Ethyl benzene)을 이산화탄소 및 수분으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상과 함께 흘려주는 단계(제1 단계); 및

상기 제1 단계의 양쪽성 촉매에 산소를 주입하여 탈수소화 반응을 통한 상기 에틸벤젠을 변환에 따라 스티렌 단량체를 제조하는 단계(제2 단계)

를 포함하는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 단계 이전에 금속 산화물을 전처리하여 상기 양쪽성 촉매를 제조하는 전처리 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 산화물은 티타니아, 지르코니아, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 리튬(Li), 칼륨(K), 나트륨(Na) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 알칼리 토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 전처리 단계는,

500 내지 700℃에서 20 내지 60분 동안 10 내지 30 ml/min의 질소 흐름 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 단계 이전에 상기 에틸벤젠을 기화시키는 단계

를 더 포함하고,

상기 제1 단계는,

상기 기화된 에틸벤젠을 이산화탄소 및 수분으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상과 함께 상기 양쪽성 촉매에 흘려주는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서 에틸벤젠에 대한 이산화탄소의 몰 비율은 0.5 내지 30인 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서 에틸벤젠에 대한 수분의 몰 비율은 0.01 내지 5인 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 단계에서 에틸벤젠에 대한 산소의 몰 비율은 0.0001 내지 0.05인 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2 단계에서 산소는 펄스 방식 또는 연속적 방식으로 주입되는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제2 단계에서 탈수소화 반응은 압력 범위 0.01 내지 10 기압, 액체공간속도(liquid hourly space velocity, LHSV) 0.1 내지 100h^{-1} , 반응온도 400 내지 650°C 의 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스티렌의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에틸벤젠의 탈수소화 반응을 통한 스티렌 단량체를 제조하는 기술에 관한 것으로, 이산화탄소를 산화제로 사용하며, 산소 및 물을 첨가하여 스티렌의 선택도 및 안정성을 향상시킨 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스티렌은 수많은 플라스틱, 고무, 레진을 합성하는데 필요한 요소이기에 가장 중요한 방향족 단량체 중의 하나이며, 수요가 증가함에 따라 스티렌의 소비 및 생산량도 매년 증가하고 있다.

[0003] 대부분의 스티렌의 상업적 제조 공정은 (1) 소위 말하는 전통적 SMTM 공정으로 에이비비루머스/유오피(ABB Lummus/UOP)가 적용한 에틸벤젠 단열 탈수소화공정반응 (2) 쉘의 SIMPO 공정 (3) 열분해 가솔린으로부터 스티렌을 추출하는 공정(STEX))와 (4) 러기(Lurgi)의 등은 에틸벤젠의 탈수소공정 등에 기반을 두고 있다.

[0004] 스티렌 제조에서 직접적인 탈수소화 반응은 많은 양의 증기로 인한 흡열반응 때문에 높은 에너지를 소비하며, 사용되는 촉매는 코크스(Coke)를 형성하므로 비활성화에 민감하다는 단점을 가지고 있다. 반면, 산화적 탈수소화(Oxidative Dehydrogenation, ODH)는 이러한 문제를 해결할 수 있으며 제한 없는 평형으로 낮은 에너지 비용, 과도한 증기 사용의 제한, 높은 전환율의 이점을 가지고 있지만, 촉매성능 및 안정성 문제로 상용화되지 못하였다.

[0005] 상기 문제점을 해결하기 위한 연구를 통해 프로판과 부탄의 산화적 탈수소화 반응에서 이산화탄소를 산소와 같이 흘려주게 되면 촉매에 의한 코크스 분해를 촉진하여 촉매 수명을 연장할 수 있을 뿐만 아니라 선택도, 활성이 증가될 수 있다고 보고된 바 있다. 상기 공정은 제한 없는 평형으로 낮은 에너지 비용, 과도한 증기 사용의 제한, 높은 전환율의 이점이 있다.

- [0006] Lummus/UOP의 진보된 스티렌 단량체 재가열 기술(Styrene Monomer Advanced Reheat Technology, SMART)에서 전통적인 증기-재가열 공정은 탈수소화 촉매에 남아있는 반응물의 선택적인 부분 산화에 의해 재가열된다(특허문헌 1 참고). 상기 반응은 공기 또는 산소가 접촉하고 있는 상황에서, 높은 선택도를 가지는 촉매에서 일어나며, 77 내지 93%의 범위의 전환율과 92 내지 96%의 선택성을 보인다. 이때 산소와 수소의 발열 산화반응은 일부의 필요한 열을 에틸벤젠의 탈수소화 반응에 제공하며, 상기 공정에서 수소를 제거하는 것은 반응평형을 이동시켜, 단일 경로(single-pass)로 에틸벤젠 전환율과 높은 스티렌 단량체의 선택도를 유지할 수 있도록 해준다. 그러나 상기 공정을 사용하기 위해서는 반응의 용량 증가, 생산물 수득 증가, 원하지 않는 생성물의 최소화 및 고가 장비 교체에 대한 문제점을 해결해야 한다.
- [0007] 이 외 Styro-Plus 공정은 높은 전환율, 높은 스티렌 선택도, 감축된 증기 요구량 및 낮은 온도의 반응기를 사용하는 점 등의 장점이 있지만, 반응기 내에 두 개의 촉매를 사용해야 하는 점, 반응기 디자인이 복잡하며 반응물과 산소와의 완전산화에 의한 격렬한 부반응인 폭발적인 열 발생으로 반응기가 폭발할 위험성이 있다는 단점이 있다.
- [0008] 최근, Lummus 연구진이 이산화탄소를 소프트 산화제(Soft Oxidant)의 개념으로 사용하여 에틸벤젠의 산화적 탈수소화에 의해 스티렌 단량체를 생산하는 공정을 발표한 바 있다(특허문헌 2 참고). 상기 기술에서 에틸벤젠은 재가열기와 직렬로 연결되는 하나 또는 다발의 고정상 촉매반응기에서 이산화탄소와 적은 양의 증기하에 촉매적 탈수소화를 통해 스티렌으로 전환된다.
- [0009] 상기 산화적 재가열 공정에서 중요한 것은 수소만을 선택적으로 산화하는 촉매이다. 산화촉매의 성능은 어떤 억제제 또는 독성 없이 재가열하는 것이며, 산소를 사용하는 탈수소화 공정은 90% 이상의 높은 스티렌의 선택도를 보이는 것이 중요하다.
- [0010] 최근, 매우 안정한 균일화된 메조세공 탄소촉매를 통해 350℃에서 74%의 에틸벤젠 전환율과 62%의 스티렌 선택도를 얻었다고 보고된 바 있다(비특허문헌 1 참고).
- [0011] 더불어 이산화탄소를 희석제로써 적용하는 것은 탈수소화 반응과 Reverse water Gas Shift 반응과의 Coupling 반응으로 스티렌의 선택도와 촉매의 활성감소를 늦추며, 에틸벤젠의 환원, 코크스(coke) 생성감소, 스티렌의 선택도 증가를 가져올 수 있다.
- [0012] 특히, 이산화탄소를 이용한 새로운 공정은 물의 응축 잠열이 크기 때문에 필요한 에너지가 현재의 공정보다 적으므로 이산화탄소 존재하의 탈수소화 반응은 에너지절약 공정이 될 수 있다.
- [0013] 지르코니아는 촉매반응 측면에서, 보통의 표면적, 산-염기 기능기에 의한 환원-산화 능력, 높은 열적 안정성을 보이므로 매우 중요하다. 상기 지르코니아를 이용하여 에틸벤젠의 탈수소화반응을 하면, 60%의 에틸벤젠 전환율과 90%의 스티렌 단량체의 선택도를 보임에도 불구하고, 10시간의 반응이 지난 후에도 초기 활성대비 15%의 활성감소만을 보인다.
- [0014] 이산화탄소하에 에틸벤젠의 탈수소화를 위해, 지르코니아를 기초로 하는 Ti, Mn 또는 Sn의 전이금속 산화물을 혼합한 촉매가 개발되고 있다. 상기 이원 금속 산화물들은 무결정성을 갖는 진보된 표면적과 많은 수의 중간 세기의 산-염기점을 가지고 있으며, Soft 산화제인 이산화탄소를 이용하여 에틸벤젠에서 스티렌으로의 반응에서 높은 에틸벤젠의 전환율과 스티렌 단량체 선택성을 보인다.
- [0015] 이렇듯 이산화탄소를 산화제로 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정에서 에틸벤젠의 전환율 및 스티렌의 선택도를 높이기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있으나, 고수율의 스티렌을 제조하기 위한 적합한 조건에 대한 연구는 더 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 1. 미국특허 US 4,435,607.
(특허문헌 0002) 2. 미국특허 US 7,964,765.

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) 1. Chem. Asian J. 4 (2009) 1108.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 따라서 본 발명은 양쪽성 촉매에 산소를 공급하고 수분이 함유된 이산화탄소를 투입한 탈수소화 공정을 이용하여 에틸벤젠으로부터 스티렌을 제조하는 스티렌 단량체의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 양쪽성 촉매에 에틸벤젠을 이산화탄소 및 수분으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상과 함께 흘려주는 단계(제1 단계); 및 상기 제1 단계의 양쪽성 촉매에 산소를 주입하여 탈수소화 반응을 통한 상기 에틸벤젠을 변환에 따라 스티렌 단량체를 제조하는 단계(제2 단계)를 포함하는 스티렌의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 스티렌 제조방법은 온화한 산화제로써 이산화탄소를 공급하여 에틸벤젠의 산화적 탈수소화 반응을 촉진시키고, 수분을 함께 공급함으로써 촉매의 스위핑 과정에 의해 발생하는 표면의 코크스(coke)를 제거하고, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하며 이산화탄소와 수분의 상호작용을 통해 촉매 표면의 이산화탄소 표면흡착능력을 향상시켜 촉매 활성을 향상시키는 효과가 있다. 더불어 산소를 공급하여 표면에 형성된 코크스를 산화(발열반응)시켜 제거한다.

[0021] 따라서, 본 발명에 따른 스티렌 제조방법은 촉매 표면에서의 산-염기의 이중적 기능기와 수분에 의한 코크스 억제와 산소에 의한 코크스의 제거를 통해 촉매활성과 안정도가 증가된 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명의 발명자들은 이산화탄소를 산화제로 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정에서 고수율의 스티렌을 제조하기 위한 적합한 조건에 대하여 연구하던 중, 양쪽성 촉매에 산소를 공급하고 수분이 함유된 이산화탄소를 투입한 탈수소화 공정으로 에틸벤젠으로부터 고수율의 스티렌을 제조할 수 있다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0024] 스티렌의 제조방법은 양쪽성 촉매에 에틸벤젠을 이산화탄소 및 수분으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상과 함께 흘려주는 단계(제1 단계); 및 상기 제1 단계의 양쪽성 촉매에 산소를 주입하여 탈수소화 반응을 통한 상기 에틸벤젠을 변환에 따라 스티렌 단량체를 제조하는 단계(제2 단계)를 포함할 수 있다.

[0025] 이때 상기 스티렌의 제조방법은 상기 제1 단계 이전에, 금속 산화물을 전처리하여 양쪽성 촉매를 제조하는 전처리 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 전처리 단계의 금속 산화물은 티타니아, 지르코니아, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0026] 또한 상기 스티렌의 제조방법은 상기 제1 단계 이전에, 에틸벤젠(Ethyl benzene)을 기화시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 단계에서 에틸벤젠은 기화된 상태로 이산화탄소와 함께 또는 이산화탄소와 수분과 함께 양쪽성 촉매에 공급될 수 있다.

[0027] 상기 에틸벤젠은 스티렌 단량체를 생성하기 위한 원료물질로서 공급되고, 상기 이산화탄소는 반응시 소프트 산화제(soft oxidizing agent)로 공급되어 에틸벤젠의 산화적 탈수소화 반응을 촉진시킬 수 있다. 이때 수분이 함께 공급됨으로써 촉매의 스위핑 과정에 의해 발생하는 표면의 코크스(coke)를 제거하고, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하며 이산화탄소와 수분의 상호작용을 통해 촉매 표면의 이산화탄소 표면흡착능력을 향상시켜 촉매 활성을 향상시키는 효과가 있으며, 공급된 산소는 표면에 형성된 코크스를 산화(발열반응)시켜 제거하는 역할을 한다. 따라서 촉매 표면에서의 산-염기의 이중적 기능기와 수분에 의한 코크스 억제와 산소에 의한 코크스의 제거에 의해 촉매활성과 안정도를 증가시킬 수 있다.

[0028] 에틸벤젠은 하기 반응식 1 및 반응식 2와 같은 두 가지 병렬적 반응에 의해 산화적 탈수소화 반응을 통해 스티

렌 단량체로 변환된다:

[0029] <반응식 1>

[0030] 에틸벤젠(Ethyl benzene) $\rightarrow$ 스티렌(Styrene) + H₂

[0031] <반응식 2>

[0032] 에틸벤젠(Ethyl benzene) + CO₂ $\rightarrow$ 스티렌(Styrene) + CO + H₂O

[0033] 이때, 상기 반응식 2는 하기 반응식 3의 두 가지 반응의 조합으로 이루어 질 수 있다:

[0034] <반응식 3>

[0035] (1) 에틸벤젠(Ethyl benzene) $\rightarrow$ 스티렌(Styrene) + H₂

[0036] (2) H₂ + CO₂ $\rightarrow$ CO + H₂O

[0037] 상기 반응식 3의 반응 (1)은 종래의 에틸벤젠 탈수소화 반응으로 흡열반응이고, 반응 (2)는 수소의 온화한 산화 반응으로 발열반응이다. 상기 반응 (2)는 반응가스 혼합물로부터 부산물 수소를 제거하기 위해 사용되며, 이것은 상기 주된 에틸벤젠 탈수소화 반응 (1)의 평형 변환을 유리하게 변화시킨다. 또한, 발열 반응 (2)은 흡열 반응 (1)에 필요한 열의 일부를 제공한다.

[0038] 상기 알칼리 금속은 리튬(Li), 칼륨(K), 나트륨(Na) 및 루테튬(Ru)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 상기 알칼리 토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 티타니아, 지르코니아 또는 이들의 혼합물과 같은 산화물 촉매에 도핑되면 알칼리 금속이 촉매 내에서 활성 성분으로 작용하고, 활성점을 중화시킬 수 있고 염기점을 생성할 수 있다. 또한, 전자적 요인(electronic factor)으로 작용할 수 있고, 지지되는 액상 촉매 내 액상의 녹는점을 낮출 수 있고, 상 변이를 방지하며 촉매 조제시 보조물질로 사용될 수 있고 활성성분이 휘발되는 것을 방지할 수 있다는 효과가 있다.

[0040] 상술한 전처리 단계에서 양쪽성 촉매의 전처리는 일례로 500 내지 700℃에서 20 내지 60분 동안 10 내지 30 ml/min의 질소 흐름 하에서 수행되며, 상기 에틸벤젠은 120 내지 140℃의 열을 가하여 기화시킬 수 있다.

[0041] 상기 제1 단계에서 에틸벤젠에 대한 이산화탄소의 몰 비율은 0.5 내지 30인 것이 바람직하다. 만약 이산화탄소가 에틸벤젠에 대하여 0.5 미만의 몰 비로 공급되는 경우 촉매의 표면에 대한 접촉시간이 길어지고, 이에 따라 크래킹 및 코크스가 발생할 수 있다는 문제점이 있고, 30을 초과하는 몰 비로 공급되는 경우 공급반응가스의 체적공급속도(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)가 증가하며 이에 따라 공급반응가스의 촉매 표면에 대한 접촉시간이 짧아지게 되어 스티렌 수율이 감소한다는 문제점이 있다.

[0042] 상기 제1 단계에서 에틸벤젠에 대한 수분의 몰 비율은 0.01 내지 5인 것이 바람직하다. 수분이 에틸벤젠에 대하여 0.01 몰 비 미만으로 공급되는 경우 수분이 미량 공급되어 촉매 표면에서 형성되는 코크스(coke)를 제거하고, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하여 촉매의 활성을 높이는 효과가 발생하지 못한다는 문제점이 있고, 수분이 에틸벤젠에 대하여 5 몰 비를 초과하여 공급되는 경우 수분 공급량이 과다하여 촉매상에서 변형이 나타날 수 있다는 문제점이 있다.

[0043] 상기 수분은 시린지 펌프를 이용하여 주입하는 방식, 펄스 분사하는 방식 및 이산화탄소 흐름 기포와 함께 기화시켜 주입하는 방식을 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 방식을 통하여 공급할 수 있다.

[0044] 또한 상기 제2 단계에서 에틸벤젠에 대한 산소의 몰 비율은 0.0001 내지 0.05인 것이 바람직하다. 만약 상기 범위를 벗어나게 되면, 에틸벤젠에 의한 코크스 형성이 많아져 문제점이 야기될 수 있다.

[0045] 더불어 상기 제2 단계에서 산소는 펄스 또는 연속적 방법으로 주입될 수 있다.

[0046] 상기 제2 단계에서 탈수소화 반응은 압력 범위 0.01 내지 10 기압(atm), 액체공간속도(liquid hourly space velocity, LHSV) 0.1 내지 100h⁻¹, 반응온도 400 내지 650℃의 조건에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 반응 조건의 범위를 벗어나는 경우 에틸벤젠의 전환효율 및 스티렌 수율이 저하되는 문제점이 있다. 특히 0.01 atm 미만의 기압에서 반응이 수행되는 경우 촉매의 표면에 접촉시간이 짧아지는 문제점이 있고, 10 atm을 초과하는

기압에서 수행되는 경우 스티렌 수율이 저하된다는 문제점이 있다.

[0047] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0048] <실시예 1>

[0049] 상압에서 내경 4.5 mm 와 300mm의 길이를 가지는 스테인레스 스틸 반응기에 1.0g의 Na-TZ를 장착하고, 촉매의 상단과 하단에 퀴츠 솜을 장착하였다. 반응을 하기 이전, 600℃에서 30분 동안 20 ml/min의 질소 흐름 하에 촉매 전처리를 진행하였다. 전처리 후, 120℃에서 기화된 에틸벤젠을 8.2 mmol/h의 비율로 이산화탄소 또는 이산화탄소/수분의 흐름으로 촉매에 흘리고, 연속적으로 산소를 주입하거나 매 30분마다 5ml의 산소를 펄스 주입하였다. 하기 표 1의 비교대조군 1은 1 에틸벤젠 : 5.1 이산화탄소의 몰 비율을 유지하였다. 하기 표 1의 비교대조군 2는 1 에틸벤젠 : 5.1 이산화탄소 : 0.042 수분 의 몰 비율을 유지하였다. 하기 표 1의 비교대조군 3은 1 에틸벤젠 : 5.1 이산화탄소 : 0.042 수분 : 2.0×10^{-4} 산소 (펄스주입) 의 몰 비율로 산소를 매 30분마다 펄스 주입하였다. 생성물은 열전도도검출기(TCD, Thermal conductivity detector)와 불꽃이온화검출기(FID, Flame ionization detector)가 장착된 기체크로마토그램(영린기기, Acme 6000)을 이용하여 분석하였다. 이를 통해 하기 수학적 식 1과 같이 에틸벤젠의 전환율(EB X, %) 및 스티렌의 선택도(Sel., %)를 계산하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0050] <수학적 식 1>

[0051] 에틸벤젠 전환율(%) = $[(A-B)/A] \times 100$

[0052] 스티렌 선택도(%) = $[C/(A-B)] \times 100$

[0053] [이때, A는 주입되는 에틸벤젠의 농도(중량%)이고, B는 반응 후 잔류하는 에틸벤젠의 농도(중량%)이고, C는 반응을 통해 생성되는 스티렌의 농도(중량%)이다]

표 1

시간 (h)	CO ₂		CO ₂ +H ₂ O		CO ₂ +H ₂ O+O ₂ (Pulse)	
	EB X (%)	Sel. (%)	EB X (%)	Sel. (%)	EB X (%)	Sel. (%)
1	54.1	99.2	76.1	94.5	68.0	98.0
2	54.9	97.8	83.8	98.0	75.8	97.7
3	53.0	97.6	84.1	95.8	72.8	97.5
4	49.9	97	82.7	98.0	76.5	96.3
5	46.3	97	84.8	98.1	75.8	97.7
6	43.7	97.5	73.8	97.9	76.7	97.6
7	42.9	97.6	85.2	98.9	74.6	98.0
8	43.1	97.7	78.6	98.9	72.9	96.4
9	40.7	97.3	85.4	98.8	76.0	96.6
10	40.1	97.7	74.1	97.9	71.3	98.4
11	39.5	97.7	65.7	98.9	70.0	98.4
12	39.1	97.7	76.0	99.3	72.5	97.5
13	38.1	97.6	64.0	99.1	74.0	98.1
14	37.8	97.4	61.0	97.1	73.2	97.8
15	38.2	97.8	65.0	97.2	73.2	97.8
16	36.6	97.5	58.0	98.6	73.1	97.9
17	35.7	97.5	62.3	98.1	73.0	97.9
18	35.5	97.4	61.2	97.6	73.0	97.9
19	34.4	97.2	60.3	97.4	72.9	98.0
20	32.2	97.1	49.7	97.2	72.9	98.0
21	30.5	96.9	47.1	97.0	72.8	98.0
22	29.3	96.7	34.2	96.8	71.2	94.8
23	28.1	97	34.5	96.6	72.8	94.7
24	26.9	96.4	34.0	96.4	72.6	95.0

[0055] 상기 표 1과 같이, 10시간에서는 이산화탄소와 수분을 같이 공급한 경우가 에틸벤젠의 전환율이 높지만 24시간에서는 이산화탄소, 수분 및 산소를 같이 공급한 경우가 우수한 에틸벤젠의 전환율을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0056] <실시예 2>

[0057] 실시예 2에서는 에틸벤젠과 이산화탄소의 몰 비율은 상기 실시예 1의 조건을 따르고 촉매의 연속적인 반응 중 정해진 시간대에 산소 펄스 주입을 점차 증가시켰다. 이를 통해 얻어진 에틸벤젠의 전환율(EB X, %) 및 스티렌의 선택도(Sel., %)는 하기 표 2에 나타내었다. Na-TZ 촉매에 3시간 동안 0.2 mmol의 산소를 매 30분마다 주입한 후, 4시간 동안 0.4 mmol의 산소를 매 30분마다 주입하였다. 그런 후, 3시간 동안 0.6 mmol의 산소를 매 30분마다 주입하였다.

표 2

[0058]

시간 (h)	EB X (%)	Sel. (%)	매 30분마다 주입되는 O ₂ 의 몰수 (mmol)
1	42.8	95.1	0.2
2	53.3	94.9	
3	62.3	97.8	
4	61.9	95.8	0.4
5	64.3	95.7	
6	65.6	96.9	
7	68.6	96.3	
8	66.3	93.5	0.6
9	64.9	94.7	
10	65.5	97.0	

[0059] 상기 표 2와 같이, 산소 공급 및 시간이 증가함에 따라 EB X (%) 및 Sel. (%)가 증가되는 것을 보였다.

[0060] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.