



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년04월10일  
 (11) 등록번호 10-196777  
 (24) 등록일자 2019년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 17/354 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)  
 C07C 19/08 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7032853  
 (22) 출원일자(국제) 2012년05월16일  
 심사청구일자 2017년05월15일  
 (85) 번역문제출일자 2013년12월11일  
 (65) 공개번호 10-2014-0030249  
 (43) 공개일자 2014년03월11일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/038221  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/158848  
 국제공개일자 2012년11월22일  
 (30) 우선권주장  
 61/486,472 2011년05월16일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2008513389 A  
 (뒷면에 계속)  
 전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자  
 더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨  
 미국 델라웨어 19899, 윌밍턴, 마켓 스트리트  
 1007  
 (72) 발명자  
 চেয়, পেত্রিশিয়া  
 미국 19342 펜실바니아주 글렌 밀스 에스. 아잘리  
 아 코트 232  
 시에버트, 알렌 카프론  
 미국 21921 메릴랜드주 엘크톤 레트 레인 215  
 라마카, 콘세타  
 미국 19802 델라웨어주 윌밍턴 노쓰 몬로에 스트  
 리트 1901  
 (74) 대리인  
 양영준, 심미성

심사관 : 홍수민

(54) 발명의 명칭 **플루오로올레핀의 촉매적 수소화, 알파-알루미나 지지된 팔라듐 조성물, 및 수소화 촉매로서의 그의 용도**

**(57) 요약**

수소화 방법이 개시된다. 상기 방법은 팔라듐 촉매의 존재 하에 반응 구역에서 H<sub>2</sub>와 플루오로올레핀을 반응시켜 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 팔라듐 촉매는 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하며, 여기서 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%이다. 본질적으로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지된 팔라듐으로 이루어지며, 여기서 팔라듐 농도가 팔라듐 및 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%인 팔라듐 촉매 조성물이 또한 개시된다. 본질적으로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지된 팔라듐으로 이루어지며, 여기서 팔라듐 농도가 팔라듐 및 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%인 것을 특징으로 하는 팔라듐 촉매의 존재 하에 반응 구역에서 H<sub>2</sub>와 플루오로올레핀을 반응시켜 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 것을 포함하는 수소화 방법이 또한 개시된다. (a) 플루오로올레핀 및 H<sub>2</sub>를 포함하는 혼합물을 반응 구역에서 팔라듐 촉매 층을 통해 통과시키며, 여기서 상기 팔라듐 촉매는 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하는 것인 단계; 및 (b) 히드로플루오로알칸 생성물을 제조하는 단계를 포함하며, 팔라듐 촉매 층 전면에서의 팔라듐 촉매가 팔라듐 촉매 층 후면에서의 팔라듐 촉매보다 낮은 팔라듐 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 방법이 또한 개시된다.

(56) 선행기술조사문헌

JP2010508294 A

KR1019930702260 A

WO2010142877 A1

US20060217579 A1

WO2010142878 A1\*

WO2011017138 A2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

팔라듐 촉매 및 희석제의 존재 하에 반응 구역에서  $H_2$ 와 화학식  $C_nH_mF_{2n-m}$ 을 갖는 플루오로올레핀을 반응시켜 화학식  $C_nH_{m+2}F_{2n-m}$ 의 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 것을 포함하며, 여기서  $n$ 은 2 내지 8의 정수이고,  $m$ 은 0 내지  $2n-1$ 의 정수이며, 상기 팔라듐 촉매는 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하고, 담체는  $\alpha-Al_2O_3$ 이며, 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 0.1 중량%이고, 희석제는 플루오로올레핀 및  $H_2$  출발 물질과 함께 반응 구역에 함께 공급되며, 희석제 대 플루오로올레핀 출발 물질의 몰비는 10:1 내지 1:1 이고, 희석제는 히드로플루오로알칸 생성물인 수소화 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 팔라듐 촉매의 팔라듐 농도가 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 0.08 중량%인 수소화 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 팔라듐 촉매의 팔라듐 농도가 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 0.04 중량%인 수소화 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 팔라듐 촉매의 팔라듐 농도가 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 0.015 중량% 내지 0.025 중량%인 수소화 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 플루오로올레핀이  $CF_3CF=CF_2$ 이고, 히드로플루오로알칸 생성물이  $CF_3CHFCHF_2$ 인 수소화 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,  $CF_3CHFCHF_2$  희석제 대  $CF_3CF=CF_2$ 의 몰비가 5:1 내지 1:1인 수소화 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 플루오로올레핀이  $CF_3CF=CHF$ 이고, 히드로플루오로알칸 생성물이  $CF_3CHFCH_2F$ 인 수소화 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,  $CF_3CHFCH_2F$  희석제 대  $CF_3CF=CHF$ 의 몰비가 5:1 내지 1:1인 수소화 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 반응 구역으로 공급되는  $H_2$  대 플루오로올레핀의 몰비가 0.1:1 내지 100:1인 수소화 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

(a) 플루오로올레핀 및 H<sub>2</sub>를 포함하는 혼합물을 반응 구역에서 팔라듐 촉매 층을 통해 통과시키며, 여기서 상기 팔라듐 촉매는 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하는 것인 단계; 및

(b) 히드로플루오로알칸 생성물을 제조하는 단계

를 포함하며,

팔라듐 촉매 층 전면(front)에서의 팔라듐 촉매가 팔라듐 촉매 층 후면(back)에서의 팔라듐 촉매보다 낮은 팔라듐 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 팔라듐 촉매 층 전면에서의 촉매의 팔라듐 농도가 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 0.2 중량%이고, 팔라듐 촉매 층 후면에서의 촉매의 팔라듐 농도가 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%인 수소화 방법.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로, 담체 상에 지지된 팔라듐 촉매의 존재 하의 플루오로올레핀과 H<sub>2</sub>의 수소화 반응, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지된 팔라듐 조성물, 및 플루오로올레핀 수소화 방법에서의 그의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 히드로플루오로알칸은, 냉각제, 용매, 발포 팽창제, 세정제, 에어로졸 추진제, 유전체, 소화제(fire extinguishant) 및 전력 순환 작업 유체로서의 그의 용도를 포함하는 광범위한 응용예에서 사용될 수 있다. 예를 들어, HFC-236ea (CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F)는 열 전달 매체, 발포 팽창제, 소화제 등으로 사용될 수 있다. 유사하게, HFC-245eb (CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F)는 열 전달 매체, 발포 팽창제 등으로 사용될 수 있다. HFC-236ea 및 HFC-245eb는 또한, 0의 오존 파괴 지수 및 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 냉각제인 HFO-1234yf (CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>)의 제조에서 중간체이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

[0003] 본 발명은 수소화 방법을 제공한다. 상기 방법에는 팔라듐 촉매의 존재 하에 반응 구역에서 H<sub>2</sub>와 플루오로올레핀을 반응시켜 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 것이 포함되며, 여기서 상기 팔라듐 촉매는 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하고, 여기서 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%이다.

[0004] 본 발명은 또한, 본질적으로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지된 팔라듐으로 이루어지며, 여기서 팔라듐 농도가 팔라듐 및 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%인 팔라듐 촉매 조성물을 제공한다.

[0005] 본 발명은 또한, 팔라듐 촉매가 본질적으로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지된 팔라듐으로 이루어지며, 여기서 팔라듐 농도가 팔라듐 및 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%인 것을 특징으로 하는, 팔라듐 촉매의 존재 하에 반응 구역에서 H<sub>2</sub>와 플루오로올레핀을 반응시켜 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 것을 포함하는 수소화 방법을 제공한다.

[0006] 본 발명은 또한, 팔라듐 촉매 층 전면(front)에서의 팔라듐 촉매가 팔라듐 촉매 층 후면(back)에서의 팔라듐 촉매보다 낮은 팔라듐 농도를 갖는 것을 특징으로 하는, (a) 플루오로올레핀 및 H<sub>2</sub>를 포함하는 혼합물을 반응 구역에서 팔라듐 촉매 층을 통해 통과시키며, 여기서 팔라듐 촉매가 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하는 것인 단계; 및 (b) 히드로플루오로알칸 생성물을 제조하는 단계를 포함하는 수소화 방법을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0007] 상세한 설명

[0008] 플루오로올레핀의 수소화 반응은 매우 발열성일 수 있고, 이에 의해 불량한 온도 조절, 높은 수준의 원치않는 부산물, 및 안전도 문제 등이 일어날 수 있다. 열을 조절하기 위해 몇몇의 방법들이 개발되었다. 예를 들어, 반 데르 푸이(Van Der Puy) 등은 미국 특허 번호 7,560,602에 개시된 다수개의 증기 상 반응 단계를 사용하였다. 불활성의 돌출된 패키징으로 희석된 1 중량%의 Pd/C 촉매를 사용하는 방법이 미국 특허 번호 7,560,602에 또한 개시되어 있다. 그러나, 다수개의 반응 단계 설계는 다수개의 반응기 및 열 교환기를 필요로 하기 때문에, 비용이 많이 든다. 불활성 패키징으로 희석된 높은 Pd 로딩된 (예를 들어, 1 중량%) 촉매를 사용하는 방법은 촉매 표면 상에 매우 국소화된 핫 스팟(hot spot) 및 매우 고가인 Pd의 소결을 야기할 수 있었다. 따라서, 우수한 열 조절이 이루어진 비용 효과적인 수소화 방법이 필요하다.

[0009] 상기 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명은 단지 예시 및 설명을 위한 것이고, 첨부된 청구범위에서 정의된 본 발명을 제한하는 것이 아니다. 실시양태의 임의의 하나 이상의 다른 특징 및 이점은 하기 상세한 설명으로부터

그리고 청구범위로부터 명확해질 것이다.

- [0010] 본원에 사용된 용어 "포함한다", "포함하는", "포함하고", "포함하며", "갖는다", "갖는" 또는 그의 임의의 다른 변형에는 배타적이지 않은 포함을 커버하도록 의도된다. 예를 들어, 요소 리스트를 포함하는 공정, 방법, 물질 또는 장치는 반드시 단지 그러한 요소들로만 제한되지 않고, 명확하게 나열되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물질 또는 장치에 본질적이지 않은 다른 요소들을 포함할 수 있다. 또한, 달리 명확하게 설명되지 않는다면, "또는"은 "또는"을 포함하는 것으로 그리고 "또는"을 배제하지 않음을 의미한다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기한 것 중 어느 하나로 충족된다: A가 진실이고 (또는 존재하고) B가 거짓인 (또는 존재하지 않는) 경우, A가 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B가 진실인 (또는 존재하는) 경우, 및 A 및 B 둘 모두가 진실인 (또는 존재하는) 경우.
- [0011] 또한, 단수 표현의 사용은 본원에서 설명된 요소 및 성분을 설명하기 위해서 사용된다. 이것은 단지 편의를 위해 그리고 본 발명의 범주의 일반적인 의미를 제공하기 위해 사용된 것이다. 이 기재는 하나 또는 하나 이상을 포함하도록 읽혀져야 하며, 다른 것을 의미함이 명확하지 않다면 단수에는 또한 복수가 포함된다.
- [0012] 달리 정의되지 않는다면, 본원에 사용된 모든 기술적이고 과학적인 용어들은 당업자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 분쟁의 경우에, 정의를 포함하는 본 발명의 명세서가 조절될 것이다. 본원에서 설명된 것들과 유사하거나 등가인 방법 및 물질이 본 발명의 실시양태의 시험 또는 실시에서 사용될 수 있다 하더라도, 적합한 방법 및 물질이 이하에서 설명된다. 또한, 물질, 방법 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한적인 것으로 의도되지 않는다.
- [0013] 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터가 상부의 바람직한 값 및/또는 하부의 바람직한 값의 범위, 바람직한 범위, 또는 리스트로 주어지는 경우에, 이것은 그 범위가 개별적으로 개시되든지 간에 상관없이, 임의의 상부 범위 한계 또는 바람직한 값 및 임의의 하부 범위 한계 또는 바람직한 범위의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본원에서 인용되는 경우에, 달리 설명되지 않는다면 상기 범위는 그 종료점, 및 그 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하도록 의도된다.
- [0014] 본원에 사용된 용어 "승온"은 실온보다 높은 온도를 의미한다.
- [0015] 본원에 사용된 용어 "수소화"는 이 수소화 동안에 한 쌍의 수소 원자가 올레핀 내 이중 결합에 첨가되는 공정을 의미한다.
- [0016] 본원에 사용된 용어 "플루오로올레핀"은 탄소, 플루오린, 임의적으로는 수소, 및 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 분자를 의미한다. 화학식  $C_nH_mF_{2n-m}$  (여기서, n은 2 내지 8의 정수이고 m은 0 내지  $2n-1$ 의 정수이다)의 플루오로올레핀이 주목된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, n은 2 내지 7의 정수이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 플루오로올레핀은 3 내지 8개의 탄소를 갖는 말단 플루오로올레핀 (즉, 탄소-탄소 이중 결합이 말단 위치에 있음)이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 플루오로올레핀은 3 내지 7개의 탄소를 갖는 말단 플루오로올레핀이다. 본 발명에서 플루오로올레핀의 예에는  $CF_3CF=CF_2$  (HFP),  $CF_3CF=CHF$  (HF0-1225ye),  $CF_3CH=CF_2$ ,  $CF_3CF=CH_2$ ,  $CF_3CH=CHF$ ,  $CF_3CF=CFCF_3$ ,  $CF_3CH=CHCF_3$ ,  $CF_3CH=CFCF_3$ ,  $CF_3CF_2CF=CFCF_3$ ,  $CF_3CF_2CH=CHCF_3$ ,  $(CF_3)_2CFCF=CF_2$ ,  $CF_3CF=CHC_2F_5$ ,  $CF_3CH=CFC_2F_5$ ,  $C_4F_9CH=CH_2$ ,  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF=CFCF_3$ ,  $CF_3CF_2CF_2CF=CFCF_2CF_3$ ,  $C_2F_5CH=CFCF_2C_2F_5$ ,  $C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$  및 그 혼합물이 포함된다.
- [0017] 본원에 사용된 용어 "히드로플루오로알칸"은 수소, 탄소 및 플루오린을 함유하는 포화 분자를 의미한다.
- [0018] 팔라듐 촉매의 존재 하에 반응 구역에서  $H_2$ 와 플루오로올레핀을 반응시켜 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 팔라듐 촉매가 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하고, 여기서 팔라듐 농도가 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%인 수소화 방법이 개시된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매는 본질적으로 담체 상에 지지된 팔라듐으로 이루어지고, 여기서 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%이다.
- [0019] 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.08 중량%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.04 중량%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.015 중량% 내지 약 0.025 중량%이다.

- [0020] 본질적으로  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지된 팔라듐으로 이루어지며, 여기서 팔라듐 농도가 팔라듐 및  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%인 팔라듐 촉매 조성물이 또한 개시된다. 수소화 방법에서 촉매로 사용되는 그러한 Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성물의 용도가 또한 개시된다. 따라서, 본 발명은, 팔라듐 촉매가 본질적으로  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지된 팔라듐으로 이루어지며, 여기서 팔라듐 농도가 팔라듐 및  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%인 것을 특징으로 하는, 팔라듐 촉매의 존재 하에 반응 구역에서 H<sub>2</sub>와 플루오로올레핀을 반응시켜 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 것을 포함하는 수소화 방법을 또한 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일부 실시양태에서, Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성물의 팔라듐 농도는 팔라듐 및  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.08 중량%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성물의 팔라듐 농도는 팔라듐 및  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.04 중량%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성물의 팔라듐 농도는 팔라듐 및  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 중량을 기준으로 약 0.015 중량% 내지 약 0.025 중량%이다.
- [0022] 본 발명의 일부 실시양태에서, 플루오로올레핀 출발 물질은 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>F<sub>2n-m</sub>이고, 히드로플루오로알칸 생성물은 C<sub>n</sub>H<sub>m+2</sub>F<sub>2n-m</sub>이며, 여기서 n은 2 내지 8의 정수이고 m은 0 내지 2n-1의 정수이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>이고 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub>이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CHF이고 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 플루오로올레핀 출발 물질은 둘 이상의 플루오로올레핀의 혼합물이다. 예를 들어, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub> 및 CF<sub>3</sub>CF=CHF의 혼합물일 수 있고, 상응하는 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub> 및 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F의 혼합물이다. 또 다른 예에 대해서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub> 및 CF<sub>3</sub>CF=CFCF<sub>3</sub>의 혼합물일 수 있고, 상응하는 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub> 및 CF<sub>3</sub>CHFCHFCF<sub>3</sub>의 혼합물이다. 더욱 또 다른 예에 대해서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub> 및 CF<sub>3</sub>CF=CFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물일 수 있고, 상응하는 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub> 및 CF<sub>3</sub>CHFCHFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물이다. 더욱 또 다른 예에 대해서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF=CFCF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물일 수 있고, 상응하는 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCHFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CHFCHFCF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물이다. 더욱 또 다른 예에 대해서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CHC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 및 CF<sub>3</sub>CH=CFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물일 수 있고, 상응하는 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 및 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물이다. 더욱 또 다른 예에 대해서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CHF, CF<sub>3</sub>CF=CHC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 및 CF<sub>3</sub>CH=CFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물일 수 있고, 상응하는 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 및 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>의 혼합물이다. 더욱 또 다른 예에 대해서, 플루오로올레핀 출발 물질은 CF<sub>3</sub>CF=CHF 및 CF<sub>3</sub>CH=CFCF<sub>3</sub>의 혼합물일 수 있고, 상응하는 히드로플루오로알칸 생성물은 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F 및 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHFCF<sub>3</sub>의 혼합물이다.
- [0023] 본원에서 몇몇의 플루오로올레핀, 예를 들어 HF0-1225ye는 상이한 배위 이성질체 또는 입체이성질체로 존재한다. 특정 이성질체가 명명되지 않은 경우, 본원은 모든 배위 이성질체, 입체이성질체, 또는 그의 임의의 조합물을 포함하도록 의도된다. 예를 들어, HF0-1225ye는 E-이성질체, Z-이성질체, 또는 임의의 비의 상기 둘 모두의 이성질체의 임의의 조합물 또는 혼합물을 나타냄을 의미한다.
- [0024] 플루오로올레핀과 H<sub>2</sub> 사이의 수소화 반응은 팔라듐 촉매의 존재 하에 실시된다. 본원에서 팔라듐 촉매는 담체 상에 지지된 미분된 0가 팔라듐 금속이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 담체는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 플루오린화 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, 탄소, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 ZnO로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0025] 본 발명의 일부 실시양태에서, 담체는 탄소이다. 본 발명의 실시양태에 사용된 탄소는 하기 공급원 중 임의의 것으로부터 유래할 수 있다: 목재, 토탄, 석탄, 코코넛 껍질, 뼈, 갈탄, 석유 기체 잔여물, 및 당. 사용될 수 있는 상업적으로 입수가능한 탄소에는 하기 상표명으로 판매되는 것들이 포함된다: 바네비 앤드 슈트클리프 (Barneby & Sutcliffe)<sup>TM</sup>, 다르코(Darco)<sup>TM</sup>, 누참(Nucharm), 컬럼비아(Columbia) JXN<sup>TM</sup>, 컬럼비아 LCK<sup>TM</sup>, 칼곤(Calgon)<sup>TM</sup> PCB, 칼곤<sup>TM</sup> BPL, 웨스트바코(Westvaco)<sup>TM</sup>, 노리트(Norit)<sup>TM</sup>, 다케다(Takeda)<sup>TM</sup> 및 바나비 체니

(Barnaby Cheny) NB™.

- [0026] 탄소에는 3차원 매트릭스 다공성 탄소질 물질이 또한 포함된다. 그 예로는 미국 특허 번호 4,978,649에 기재된 것들이 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 탄소에는, 기체상 또는 증기상의 탄소 함유 화합물 (예를 들어, 탄화수소)을 탄소질 물질 (예를 들어, 카본 블랙)의 과립 덩어리 내로 도입시키고; 상기 탄소 함유 화합물을 분해시켜서 과립 표면 상에 탄소를 증착시키고; 생성되는 물질을 증기를 포함하는 활성화제 기체로 처리하여 다공성 탄소질 물질을 제공함에 의해 얻어지는 3차원 매트릭스 탄소질 물질이 포함된다. 따라서 탄소-탄소 복합 물질이 형성된다.
- [0027] 탄소에는 미세척 및 산-세척된 탄소가 포함된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 적합한 탄소 담체는 탄소를 산, 예컨대 HNO<sub>3</sub>, HCl, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH 및 그 조합물로 처리하여 제조될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 산은 HCl 또는 HNO<sub>3</sub>이다. 산 처리는 전형적으로 1000 ppm 미만의 회분을 함유하는 탄소를 제공하기에 충분하다. 탄소의 몇몇의 적합한 산 처리는 미국 특허 번호 5,136,113에 기재되어 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 탄소 담체를, 완만하게 교반시키면서 탈이온수 중에서 제조된 산의 1M 용액 중에 밤새 침지시킨다. 그 후, 탄소 담체를 분리하고, 세척물(washing)의 pH가 약 3일 때까지 탈이온수로 10회 이상 세척한다 (본 발명의 일부 실시양태에서는, 그 후 탄소 담체를, 완만하게 교반시키면서 탈이온수 중에서 제조된 산의 1M 용액 중에 12 내지 24시간 동안 침지시킨다). 그 후, 탄소 담체를, 표준 과정으로 시험하였을 때 세척물이 실질적으로 산의 음이온 (예를 들어, Cl<sup>-</sup> 또는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 함유하지 않을 때까지, 최종적으로 탈이온수로 세척한다. 그 후, 탄소 담체를 분리하고 120°C에서 건조시킨다. 그 후, 세척된 탄소를, 때때로 교반시키면서 (예를 들어, 플라스틱 비커 중에서) 실온에서 48시간 동안 탈이온수 중에서 제조된 1M HF 중에 침지시킨다. 탄소 담체를 분리하고, 세척물의 pH가 4를 초과할 때까지 50°C에서 탈이온수로 반복적으로 세척한다. 그 후, 탄소 담체를 공기 중에서 60시간 동안 150°C에서 건조시킨 다음, 담체로 사용하기 전에 3시간 동안 공기 중에서 300°C에서 하소시킨다.
- [0028] 본 발명의 일부 실시양태에서, 탄소는 활성탄이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 탄소는 산 세척된 활성탄이다. 탄소는 분말, 과립 또는 펠릿 등의 형태일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일부 실시양태에서, 담체는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다. 알루미늄으로도 공지된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 여러 개의 상이한 상, 예를 들어 α-, γ-, δ-, η-, θ- 및 X-알루미나로 존재한다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (코린덤)에서, 옥시드 이온은 육면체의 밀집 패킹된 구조를 형성하고, 알루미나 이온이 팔면체 틈새 중에 대칭적으로 분포된다 (이에 대해서는 문헌 [F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition*, John Wiley & Sons, 1982, page 211] 참조). 마찬가지로, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 "결합있는" 스피넬 구조 (양이온이 없는 스피넬 구조)를 갖는다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 담체는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다. 놀랍게도 팔라듐 촉매에 대한 담체로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 사용하는 수소화 방법이, 다른 유형의 알루미나 (예를 들어, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 담체로 사용되는 다른 유사한 수소화 방법에서보다 더욱 적은 부산물을 생성시킴이 실험을 통해 확인되었다.
- [0030] 알루미나는 당업계에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 보크사이트(bauxite)로부터 알루미나를 제조하기 위한 베이어(Bayer) 방법이 산업적으로 널리 사용된다. 마찬가지로, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 임의의 수소함유(hydrous) 옥시드를 1000°C 초과로 가열시켜서 제조될 수 있다. 마찬가지로 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 수소함유 옥시드를 약 450°C에서 탈수시켜서 제조될 수 있다.
- [0031] 본원에서 사용된 알루미나는 임의의 적합한 형태 및 치수로 된 것일 수 있다. 예를 들어, 알루미나는 분말, 과립, 구체 또는 정제 등의 형태일 수 있다. 전형적으로, 본원에 사용된 알루미나는 약 1 m<sup>2</sup>/g 내지 약 500 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 알루미나는 약 1 m<sup>2</sup>/g 내지 약 200 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 알루미나는 약 1 m<sup>2</sup>/g 내지 약 50 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 알루미나는 약 1 m<sup>2</sup>/g 내지 약 10 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 알루미나는 약 3 m<sup>2</sup>/g 내지 약 7 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는다.
- [0032] 팔라듐은 당업계에 공지된 기술을 사용하여 담체 상에 침착될 수 있다. 예를 들어, 팔라듐 촉매는 일반적으로 새터필드(Satterfield)에 의한 문헌 [*Heterogeneous Catalysts in Industrial Practice*, 2<sup>nd</sup> edition (McGraw-Hill, New York, 1991)]의 93 내지 112면 상에 기재된 함침법으로 제조될 수 있다. 전형적으로, 함침법에서,

팔라듐 염을 용매 중에 용해시켜서 팔라듐 염 용액을 형성시킨다. 본원에 적합한 팔라듐 염의 예에는 팔라듐 니트레이트, 팔라듐 클로라이드, 팔라듐 아세테이트 및 팔라듐 아민 착물이 포함된다. 적합한 용매의 예에는 물 및 알콜 (예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올)이 포함된다. 그 후, 담체를 팔라듐 염 용액으로 함침시킨다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 담체를 과량의 팔라듐 염 용액 내로 침지시킨다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 초기 습윤화 기술(incipient wetness technique)이 함침을 위해 사용된다. 초기 습윤화 방법에서, 한 배치의 담체를 텀블링시키고 적절한 양의 팔라듐 염 용액을 분무한다 (용액의 양은 담체의 다공을 채우기에 단지 충분하거나 약간 더 작게 계산된다). 팔라듐 염 용액의 농도는 완성된 촉매가 담체 상에 로딩된 목적하는 농도의 팔라듐을 갖도록 계산되거나 조정될 수 있다. 초기 습윤화 기술은 또한 베일리(Bailey)에 의한 미국 특허 출원 공보 번호 2006/0217579에 기재되어 있다.

[0033] 그 후, 함침시킨 담체를 전형적으로는 승온에서 건조시킨다. 임의적으로, 건조시킨 함침된 담체를 하소시킨다. 하소는 전형적으로 약 100°C 내지 약 600°C의 온도에서 실시된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 하소는 불활성 기체 (예를 들어, 질소, 아르곤) 및/또는 산소의 존재 하에 실시된다. 그 후, 생성되는 촉매를 사용 전에 전형적으로 환원제로 처리한다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 생성되는 촉매를 승온에서 수소 흐름 중에서 환원시킨다. 수소 흐름을 불활성 기체, 예컨대 질소, 헬륨, 또는 아르곤으로 희석시킬 수 있다. 환원 온도는 전형적으로 약 100°C 내지 약 500°C이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 환원은 보이티악스(Boitiaux) 등의 미국 특허 번호 4,533,779에 기재된 바와 같이 히드라진 또는 포름산에 의해 액체 상에서 실시될 수 있다.

[0034] 수소화 방법은 연속식, 반연속식 또는 회분식 작동을 포함하는 널리 공지된 화학 공학 실무를 사용하여 액체 상에서 또는 증기 상에서 실시될 수 있다.

[0035] 본 발명의 일부 실시양태에서, 수소화 방법은 액체 상에서 실시된다. 액체 상 수소화 반응 온도는 전형적으로 약 0°C 내지 약 200°C이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 액체 상 수소화 반응 온도는 약 25°C 내지 약 100°C이다. 액체 상 수소화의 압력은 1 대기압 미만에서 30 대기압 이상까지 광범위하게 가변될 수 있다.

[0036] 임의적으로, 액체 상 수소화 방법은 용매의 존재 하에 실시된다. 용매는 극성 또는 비극성일 수 있다. 적합한 극성 용매에는 물, 알콜, 글리콜, 아세트산, 디메틸포름아미드 (DMF), N-메틸피롤리돈 (NMP), 트리에틸아민 및 그 혼합물이 포함된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 극성 용매는 메탄올, 에탄올 또는 그 혼합물이다. 적합한 비극성 용매에는 불활성의 저유전율 알칸 (예를 들어, 노난 및 시클로hex산) 및 불활성의 저유전율 방향족 (예를 들어, 톨루엔, 벤젠 및 오르토 자일렌)이 포함된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 용매는 또한 예상된 히드로플루오로알칸 생성물일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일부 실시양태에서, 수소화 방법은 증기 상에서 실시된다. 기체 상 수소화 반응 온도는 전형적으로 약 실온 내지 약 300°C이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 증기 상 수소화 반응 온도는 약 50°C 내지 약 200°C이다.

[0038] 증기 상 수소화 방법은 대기압 초과, 대기압, 또는 대기압 아래의 압력에서 실시될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 증기 상 수소화 반응 압력은 약 10 psig 내지 약 500 psig이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 증기 상 수소화 반응 압력은 약 50 psig 내지 약 200 psig이다.

[0039] 본원의 증기 상 수소화 방법은 당업계에 공지된 방법으로 실시될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 임의적으로 희석제와 함께 플루오로올레핀 및 H<sub>2</sub> 출발 물질이 팔라듐 촉매를 함유하는 반응기로 함께 공급된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 임의적으로 희석제와 함께 플루오로올레핀 및 H<sub>2</sub> 출발 물질이 반응기 내에서 팔라듐 촉매 층을 통과한다.

[0040] 본 발명의 일부 실시양태에서, 증기 상 수소화 방법은 희석제 없이 실시된다.

[0041] 본 발명의 일부 실시양태에서, 증기 상 수소화 방법은 희석제의 존재 하에 실시된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 희석제는 플루오로올레핀 및 H<sub>2</sub> 출발 물질과 함께 반응 구역 내로 함께 공급된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 반응 구역으로 함께 공급된 희석제 대 플루오로올레핀 출발 물질의 몰비는 약 100:1 내지 약 1:1이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 반응 구역으로 함께 공급된 희석제 대 플루오로올레핀 출발 물질의 몰비는 약 10:1 내지 약 1:1이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 반응 구역으로 함께 공급된 희석제 대 플루오로올레핀 출발 물질의 몰비는 약 5:1 내지 약 1:1이다. 희석제는 본원의 수소화 조건 아래에서 반응하지 않는 불활성 기체일 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 희석제는 He, Ar, 또는 N<sub>2</sub>이다. 희석제는 또한 예상된 히드로플루오로알칸 생성물일 수 있다. 예를 들어, 플루오로올레핀 출발 물질이 HFP인 경우에, HFC-236ea가 반응 온도

를 조절하기 위해 희석제로 사용될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, HFC-236ea 희석제는 HFP 및 H<sub>2</sub>와 함께 반응 구역으로 공급된다. 또 다른 예에 대해서, 플루오로올레핀 출발 물질이 HFO-1225ye인 경우에, HFC-245eb가 반응 온도를 조절하기 위해 희석제로 사용될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, HFC-245eb 희석제는 HFO-1225ye 및 H<sub>2</sub>와 함께 반응 구역으로 공급된다.

[0042] 본 발명의 일부 실시양태에서, 희석제는 포화 탄화수소 및 포화 히드로플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 포화 탄화수소에는 C1 내지 C8 알칸, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판 등이 포함된다. 적합한 포화 히드로플루오로카본에는 C1 내지 C8 포화 히드로플루오로카본, 예컨대 CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CHFCHFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CHFCHFC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>이 포함된다.

[0043] 증기 상 수소화 방법에서 반응 구역으로 공급되는 플루오로올레핀에 대한 H<sub>2</sub>의 몰비는 크게 가변될 수 있다. 전형적으로, 증기 상 수소화 방법에서 반응 구역으로 공급되는 H<sub>2</sub> 대 플루오로올레핀의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 100:1이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 상기 몰비는 약 0.5:1 내지 약 5:1이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 상기 몰비는 약 0.9:1 내지 약 3:1이다.

[0044] 증기 상 수소화 반응 구역으로부터의 유출물은 전형적으로, 불포화 출발 물질, 희석제 (방법에서 사용되는 경우), 목적하는 히드로플루오로알칸 생성물 및 약간의 부산물을 포함하는 생성물 혼합물이다. 목적하는 히드로플루오로알칸 생성물이 통상적인 방법에 의해 생성물 혼합물로부터 회수될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 목적하는 히드로플루오로알칸 생성물은 정제되거나 증류에 의해 회수될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 미반응 출발 물질, 및 임의적으로 희석제(방법에서 사용되는 경우)가 회수되어 반응 구역으로 다시 재사용된다.

[0045] 팔라듐 촉매 층 전면에서의 팔라듐 촉매가 팔라듐 촉매 층 후면에서의 팔라듐 촉매보다 낮은 팔라듐 농도를 갖는 것을 특징으로 하는, (a) 플루오로올레핀 및 H<sub>2</sub>를 포함하는 기체상 또는 액체 혼합물을 반응 구역에서 팔라듐 촉매 층을 통해 통과시키며, 여기서 상기 팔라듐 촉매는 담체 상에 지지된 팔라듐을 포함하는 것인 단계; 및 (b) 히드로플루오로알칸 생성물을 생성시키는 단계를 포함하는 수소화 방법이 또한 개시된다. 팔라듐 촉매 층의 전면은 이 촉매 층으로의 흐름 입구이고, 팔라듐 촉매 층의 후면은 이 촉매 층으로부터의 흐름 출구이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매 층의 전면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%이고, 팔라듐 촉매 층의 후면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매 층의 전면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.08 중량%이고, 팔라듐 촉매 층의 후면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.2 중량% 내지 약 0.8 중량%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매 층의 전면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 0.04 중량%이고, 팔라듐 촉매 층의 후면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.3 중량% 내지 약 0.6 중량%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 팔라듐 촉매 층의 전면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.015 중량% 내지 약 0.025 중량%이고, 팔라듐 촉매 층의 후면에서의 촉매의 팔라듐 농도는 팔라듐 및 담체의 총 중량을 기준으로 약 0.3 중량% 내지 약 0.6 중량%이다.

[0046] 본 발명의 일부 실시양태에서, 촉매 층은 동일 또는 상이한 길이를 갖는 둘 이상의 부분을 포함하는데, 여기서 각각의 부분은 동일한 팔라듐 농도를 갖는 팔라듐 촉매를 포함한다. 예를 들어, 촉매 층은 전면 부분 및 후면 부분을 포함할 수 있는데, 여기서 전면 부분은 0.02 중량%의 팔라듐 농도를 갖는 팔라듐 촉매를 포함하고, 후면 부분은 0.5 중량%의 팔라듐 농도를 갖는 팔라듐 촉매를 포함하고, 전면 부분의 길이는 전체 층 길이의 약 60%이고, 후면 부분의 길이는 전체 층 길이의 약 40%이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 촉매 층은 촉매 층의 전면에서 후면까지 계속적으로 증가하는 팔라듐 농도를 갖는 팔라듐 촉매를 포함한다.

[0047] 본 발명의 실시양태의 방법을 적용함에 있어서 사용된 반응기, 증류 컬럼, 및 그의 관련된 공급 라인, 유출물 라인 및 관련된 유닛은 마모에 대해 내성이 있는 물질로 구성될 수 있다. 전형적인 구성 물질에는 테플론(Teflon)<sup>™</sup> 및 유리가 포함된다. 전형적인 구성 물질에는 또한, 특히 오스테나이트계 유형의 스테인레스 스틸, 널리 공지된 높은 니켈 함량 합금, 예컨대 모넬(Monel)<sup>™</sup> 니켈-구리 합금, 하스텔로이(Hastelloy)<sup>™</sup> 니켈 기재 합

금 및, 인코넬(Inconel)<sup>TM</sup> 니켈-크로뮴 합금, 및 구리 피복된(clad) 강철이 포함된다.

- [0048] 많은 측면 및 실시양태가 이상에서 설명되었지만, 이들은 단지 예시적인 것이고 제한적인 것은 아니다. 본 명세서를 숙지한 후에, 당업자는 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 다른 측면 및 실시양태가 가능함을 이해할 것이다.
- [0049] **실시예**
- [0050] 본원에서 설명된 개념을 하기 실시예에서 추가로 설명할 것인데, 이 실시예는 청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.
- [0051] **설명**
- [0052] 245eb는 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F이다. 236ea는 CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub>이다.
- [0053] HFP는 CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>이다. 254eb는 CH<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F이다.
- [0054] 1225ye는 CF<sub>3</sub>CF=CHF이다.
- [0055] **실시예 1 내지 5에 대한 일반적인 과정**
- [0056] 하기 일반적인 과정은 온도 측정을 위한 열전쌍 배치(layout) 및 반응기를 예시한다. 기체상 혼합물을 팔라듐 촉매 층으로 통과시켜서 수소화 반응을 실시하였다. 본원에서 사용된 1225ye는 97 내지 98%의 Z 이성질체 및 2 내지 3%의 E 이성질체를 함유하였다. GC-FID (기체 크로마토그래피-불꽃 이온화 검출기)를 사용하여 유기 생성물 분석을 위해 반응기 유출물의 일부를 작동 중에 샘플링하였다.
- [0057] 재순환형 고온 오일 시스템으로 재킷형성된, 수직 배향된 하스텔로이<sup>TM</sup> 반응기 (1인치 OD, 0.065 인치 벽)를 이하에 설명된 모든 실험에서 사용하였다. 반응기에, 1/8 인치 구체 또는 1/8 인치 ×1/8 인치 정제 형태의 28.6 cm<sup>3</sup> 팔라듐 촉매를 채웠다. 반응기 내 팔라듐 촉매 층은 높이 방향으로 3인치 상승하였고, 이것을 1/8 인치 덴스톤(Denstone)<sup>TM</sup> α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구체 (상부)와 1/4 인치 하스텔로이<sup>TM</sup> 돌출된 패킹 (하부) 사이에 패킹시켰다.
- [0058] 출발 물질과 희석제의 기체상 혼합물을 사전가열시키고, 상부에서 유입되어 하부로 배출되도록 반응기를 통과시켰다. 반응기 중심을 따라 위치한 1/8 인치 열전쌍을 사용하여 8 지점에서 온도 프로파일을 측정하였다: -0.5 인치, 0 인치, 0.5 인치, 1 인치, 1.5 인치, 2 인치, 2.5 인치 및 3 인치. "-0.5 인치" 지점은 촉매 층 위의 약 0.5 인치였고; "0 인치" 지점은 촉매 층의 대략 상부였고; "0.5 인치" 지점은 촉매 층의 상부로부터 약 0.5 인치 아래였고; 나머지 인치 지점도 마찬가지로 방식이었다.
- [0059] **실시예 1**
- [0060] 실시예 1은 0.1 중량%의 Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 HFP의 수소화가 우수한 열 조절을 나타냈고, 높은 선택성과 함께 우수한 수율의 HFC-236ea를 생성시켰음을 입증하였다.
- [0061] HFP, H<sub>2</sub> 및 236ea의 기체상 혼합물을 반응기 내로 공급하였다. HFP 유량이 하기 표 1에 기재되어 있다. 기체상 혼합물 내 HFP에 대한 H<sub>2</sub> 또는 236ea의 양이 또한 하기 표 1에 기재되어 있다. 하기 표 1에는 또한 반응기 내 온도 프로파일, 및 반응기로부터의 유출물 조성의 분석 결과가 기재되어 있다:

[0062] <표 1> 파트 A

시행	공급 속도	공급물 몰비		압력 (psig)	반응기 유출물 (mol %)		
	HFP (g/h)	H <sub>2</sub> /HFP	236ea/HFP		HFP	236ea	245eb
1	454	2.0	5.0	59	4.8	95.2	0.02
2	454	2.0	5.0	60	6.6	93.3	0.01
3	451	2.0	6.0	60	7.6	92.4	0.01
4	454	2.0	7.0	61	7.8	92.2	0.01
5	455	3.0	6.0	60	8.0	92.0	0.01
6	452	4.0	5.0	60	8.0	91.9	0.01
7	454	2.0	6.8	60	8.2	91.7	0.01
8	452	2.0	7.0	61	7.6	92.4	0.01
9	454	2.0	7.0	61	6.7	93.2	0.01
10	454	2.0	7.0	61	6.7	93.3	0.01
11	457	2.0	6.9	60	6.0	93.9	0.01

[0063]

[0064] <표 1> 파트 B

시행	고온 오일 (°C)	내부 온도 (°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1	74	80	79	78	78	81	118	159	166
2	65	75	73	72	71	72	96	132	143
3	65	75	74	72	71	72	86	110	119
4	65	78	76	74	72	73	83	98	106
5	65	76	74	72	71	72	85	106	116
6	65	74	72	71	70	71	88	117	130
7	65	76	75	73	72	72	81	95	102
8	74	81	80	79	78	79	91	107	114
9	84	85	85	85	85	87	101	121	130
10	94	91	92	92	93	95	110	130	138
11	104	95	97	98	99	102	121	144	152

[0065]

[0066] 실시예 2

[0067] 실시예 2는 0.04 중량%의 Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 HFP의 수소화가 우수한 열 조절을 나타냈고, 높은 선택성과 함께 우수한 수율의 HFC-236ea를 생성시켰음을 입증하였다.

[0068] HFP, H<sub>2</sub> 및 236ea의 기체상 혼합물을 반응기 내로 공급하였다. HFP 유량이 하기 표 2에 기재되어 있다. 기체상 혼합물 내 HFP에 대한 H<sub>2</sub> 또는 236ea의 양이 또한 하기 표 2에 기재되어 있다. 하기 표 2에는 또한 반응기 내 온도 프로파일, 및 반응기로부터의 유출물 조성의 분석 결과가 기재되어 있다:

[0069] <표 2> 파트 A

시행	공급 속도	공급물 몰비		압력 (psig)	반응기 유출물 (mol %)		
	HFP (g/h)	H <sub>2</sub> /HFP	236ea/HFP		HFP	236ea	245eb
1	91	2.0	10.0	125	1.4	98.5	0.03
2	138	2.0	6.6	125	1.5	98.5	0.03
3	228	2.0	3.9	125	2.2	97.7	0.04
4	226	1.2	3.0	125	4.4	95.6	0.03
5	226	1.2	5.0	100	6.5	93.5	0.01
6	227	2.0	5.0	100	5.6	94.4	0.01
7	226	3.0	5.1	100	5.3	94.7	0.01
8	226	3.0	4.9	100	4.8	95.1	0.01
9	227	3.0	5.0	100	4.3	95.7	0.01
10	226	2.0	5.0	100	7.5	92.5	0.01

[0070]

[0071] <표 2> 파트 B

시행	고온 오염 (°C)	내부 온도 (°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1	84	86	97	116	130	134	134	131	127
2	85	87	103	132	151	155	154	149	143
3	84	88	110	154	180	185	182	174	166
4	84	89	121	172	195	196	189	179	168
5	84	86	95	113	129	138	143	145	143
6	84	86	95	115	132	142	147	149	147
7	85	86	95	115	132	143	148	150	148
8	94	95	105	127	144	155	159	161	159
9	104	104	116	140	159	168	172	172	169
10	114	114	124	144	158	165	167	167	165

[0072]

[0073] 실시예 3

[0074] 실시예 3은 0.02 중량%의 Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 HFP의 수소화가 우수한 열 조절을 나타냈고, 높은 선택성과 함께 우수한 수율의 HFC-236ea를 생성시켰음을 입증하였다.

[0075] HFP, H<sub>2</sub> 및 236ea의 기체상 혼합물을 반응기 내로 공급하였다. HFP 유량이 하기 표 3에 기재되어 있다. 기체상 혼합물 내 HFP에 대한 H<sub>2</sub> 또는 236ea의 양이 또한 하기 표 3에 기재되어 있다. 하기 표 3에는 또한 반응기 내 온도 프로파일, 및 반응기로부터의 유출물 조성의 분석 결과가 기재되어 있다:

[0076] <표 3> 파트 A

시행	공급 속도 HFP (g/h)	공급물 몰비		압력 (psig)	반응기 유출물 (mol %)		
		H <sub>2</sub> /HFP	236ea/HFP		HFP	236ea	245eb
1	91	2.0	9.9	100	6.2%	93.7%	0.02%
2	137	2.0	6.7	99	8.6%	91.4%	0.02%
3	227	3.0	4.0	100	12.9%	87.0%	0.02%
4	228	3.0	3.0	102	11.9%	88.0%	0.03%
5	135	2.0	6.8	100	9.1%	90.9%	0.01%
6	226	2.0	4.0	100	13.3%	86.7%	0.01%
7	226	3.0	3.1	101	14.3%	85.6%	0.02%
8	227	3.0	3.0	125	8.6%	91.3%	0.05%
9	226	3.0	3.0	125	11.3%	88.7%	0.01%
10	227	1.2	2.9	125	13.7%	86.3%	0.01%
11	226	1.2	3.0	125	9.3%	90.7%	0.02%
12	228	1.2	3.0	125	14.9%	85.1%	0.01%
13	227	3.0	3.0	125	11.9%	88.1%	0.01%
14	226	1.2	2.0	125	10.8%	89.1%	0.02%
15	229	0.5	2.0	125	24.2%	75.7%	0.00%
16	228	1.2	2.2	125	10.9%	89.1%	0.02%
17	227	3.0	3.0	125	14.0%	85.9%	0.01%

[0077]

[0078] <표 3> 파트 B

시행	교온 오일 (°C)	내부 온도 (°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1	84	84	85	88	91	93	96	98	100
2	84	84	85	89	93	96	101	105	108
3	84	85	86	90	96	101	110	118	124
4	84	85	86	92	101	111	127	142	152
5	85	84	85	88	91	94	99	103	106
6	84	84	85	89	94	99	107	115	121
7	84	85	86	90	97	104	117	130	138
8	85	94	98	108	123	140	160	173	177
9	94	85	87	94	105	117	135	149	158
10	85	94	97	105	117	129	143	153	159
11	94	114	120	137	162	180	193	197	194
12	114	84	87	93	102	111	124	133	139
13	84	85	87	93	104	114	130	142	151
14	84	85	91	107	136	164	188	194	189
15	85	85	87	94	104	113	123	127	128
16	84	85	92	111	142	167	186	189	181
17	84	85	87	93	101	109	120	129	136

[0079]

[0080] 실시예 4

[0081] 실시예 4는 0.1 중량%의 Pd/  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 1225ye의 수소화가 우수한 열 조절을 나타냈고, 높은 선택성과 함께 우수한 수율의 HFC-245eb를 생성시켰음을 입증하였다.

[0082] 1225ye, H<sub>2</sub> 및 245eb의 기체상 혼합물을 반응기 내로 공급하였다. 1225ye 유량이 하기 표 4에 기재되어 있다. 기체상 혼합물 내 1225ye에 대한 H<sub>2</sub> 또는 245eb의 양이 또한 하기 표 4에 기재되어 있다. 하기 표 4에는 또한 반응기 내 온도 프로파일, 및 반응기로부터의 유출물 조성의 분석 결과가 기재되어 있다:

[0083] <표 4> 파트 A

시행	공급 속도 1225ye (g/h)	공급물 몰비		압력 (psig)	반응기 유출물 (mol %)		
		H <sub>2</sub> /1225ye	245eb /1225ye		1225ye	254eb	245eb
1	91	2.0	9.9	75	1.9	0.17	97.9
2	135	2.0	6.6	75	2.5	0.16	97.4
3	226	2.0	4.0	75	2.7	0.18	97.0
4	339	2.0	2.7	75	3.9	0.22	95.8
5	226	1.5	5.9	75	4.4	0.09	95.4
6	226	2.0	4.0	76	3.0	0.12	96.8
7	227	2.0	4.0	60	3.7	0.10	96.2
8	227	2.0	4.0	60	3.6	0.09	96.3
9	227	4.0	2.1	60	2.4	0.16	97.4
10	227	3.0	3.0	60	2.7	0.12	97.2
11	227	1.5	6.0	60	5.0	0.09	94.9
12	271	1.2	4.9	60	6.5	0.09	93.4
13	343	1.2	3.7	60	7.8	0.10	92.1
14	452	1.2	2.6	60	8.4	0.12	91.5
15	226	2.0	4.0	60	4.0	0.08	95.9
16	92	2.0	9.8	60	2.8	0.06	97.1
17	228	2.0	4.0	60	4.3	0.10	95.6
18	227	0.5	4.0	60	11.2	0.09	88.7
19	225	2.0	4.0	60	4.4	0.09	95.5

[0084]

[0085] <표 4> 파트 B

시행	교온 오일 (°C)	내부 온도 (°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1		85	91	108	121	126	127	125	122
2	85	86	94	118	138	145	146	143	138
3	85	87	100	139	172	182	181	175	167
4	84	87	102	156	202	215	215	208	197
5	84	82	86	102	122	134	140	144	143
6	85	87	97	132	166	178	180	175	167
7	85	87	97	130	163	176	178	174	166
8	85	77	86	118	152	167	169	166	158
9	75	77	95	155	195	196	184	167	152
10	75	77	90	135	175	185	181	172	160
11	75	77	80	93	111	123	130	134	132
12	75	77	81	97	119	133	140	144	142
13	75	77	82	102	132	150	159	163	160
14	75	77	86	119	166	189	198	199	193
15	75	77	84	112	147	164	168	166	159
16	75	76	79	88	99	106	109	111	109
17	75	77	83	106	140	159	166	166	160
18	75	78	83	99	117	124	124	122	117
19	75	77	84	109	144	162	167	166	159

[0086]

[0087] 실시예 5

[0088] 실시예 5는 0.02 중량%의 Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 1225ye의 수소화가 우수한 열 조절을 나타냈고, 높은 선택성과 함께 우수한 수율의 HFC-245eb를 생성시켰음을 입증하였다.

[0089] 1225ye, H<sub>2</sub> 및 245eb의 기체상 혼합물을 반응기 내로 공급하였다. 1225ye 유량이 하기 표 5에 기재되어 있다. 기체상 혼합물 내 1225ye에 대한 H<sub>2</sub> 또는 245eb의 양이 또한 하기 표 5에 기재되어 있다. 하기 표 5에는 또한 반응기 내 온도 프로파일, 및 반응기로부터의 유출물 조성의 분석 결과가 기재되어 있다:

[0090] <표 5> 파트 A

시행	공급 속도 1225ye (g/h)	공급물 몰비		압력 (psig)	반응기 유출물 (mol %)		
		H <sub>2</sub> /1225ye	245eb /1225ye		1225ye	254eb	245eb
1	92	1.9	9.8	75	5.0%	0.10%	94.9%
2	138	2.0	6.6	75	6.9%	0.08%	93.0%
3	228	2.0	3.9	75	10.4%	0.09%	89.5%
4	227	3.0	2.9	74	10.7%	0.12%	89.1%
5	228	3.0	2.9	75	10.7%	0.11%	89.2%
6	226	3.0	3.0	75	9.9%	0.09%	89.9%
7	228	3.0	3.0	75	9.7%	0.09%	90.2%
8	227	3.0	3.0	75	9.4%	0.08%	90.5%
9	226	3.0	3.0	75	11.8%	0.06%	88.2%
10	228	3.0	3.0	77	9.9%	0.07%	90.0%
11	226	4.0	2.0	75	9.2%	0.10%	90.6%
12	114	2.5	7.6	75	4.7%	0.11%	95.2%
13	222	1.3	2.9	75	11.2%	0.02%	88.7%
14	114	1.2	5.6	75	9.1%	0.03%	90.8%
15	225	1.2	3.0	75	12.7%	0.03%	87.3%
16	226	2.0	3.0	75	10.8%	0.04%	89.1%
17	226	4.0	3.0	75	9.9%	0.04%	90.0%
18	227	5.9	3.0	75	9.9%	0.05%	90.0%
19	225	3.0	3.0	75	12.5%	0.04%	87.4%

[0091]

[0092] <표 5> 파트 B

시행	교온 오일 (°C)	내부 온도 (°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1	85	85	87	91	97	100	104	103	103
2	84	85	87	93	101	106	112	111	110
3	84	85	88	97	111	119	128	127	125
4	84	85	90	104	124	135	142	139	140
5	94	95	100	117	137	147	151	148	151
6	104	104	110	128	148	157	160	157	160
7	114	114	120	142	163	171	172	168	173
8	124	123	131	154	176	183	183	179	185
9	85	85	90	105	123	131	137	135	136
10	104	104	110	130	152	160	164	161	164
11	104	105	114	146	176	181	175	168	180
12	104	107	127	161	170	162	144	137	154
13	104	103	105	111	118	122	127	127	125
14	104	104	109	118	128	131	132	130	132
15	104	104	109	124	141	147	151	149	150
16	104	104	110	129	151	159	164	161	164
17	104	104	109	127	149	158	164	161	163
18	104	104	109	125	147	157	162	159	162
19	84	85	88	99	116	125	136	135	132

[0093]

[0094] 실시예 6 내지 7에 대한 일반적인 과정

[0095] 하기 일반적인 과정은 온도 측정을 위한 열전쌍 배치 및 반응기를 예시한다. 기체상 혼합물을 팔라듐 촉매 층으로 통과시켜서 수소화 반응을 실시하였다. GC-FID (기체 크로마토그래피-불꽃 이온화 검출기)를 사용하여 유기 생성물 분석을 위해 반응기 유출물의 일부를 작동 중에 샘플링하였다.

[0096] 알루미늄 슬리브(sleeve)로 재킷형성된 인코넬™ 반응기 (5/8 인치 OD, 0.034 인치 벽)를, 이하에 설명된 모든 실험에서 사용하였다. 상기 슬리브를 5인치 길이의 히터 밴드 노(furnace)로 가열하였다. 반응기에, 1/8 인치 구체 또는 1/8 인치 × 1/8 인치 정제 형태의 5 cm<sup>3</sup> 팔라듐 촉매를 채웠다.

[0097] HFP, H<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 기체상 혼합물을 50°C로 사전가열시키고, 촉매 층의 상부에서 하부 방향으로 반응기를 통과시켰다. 알루미늄 슬리브 내부의 열전쌍으로 노 온도를 조절하였다. 반응기 중심을 따라 위치한 1/16 인치 열전쌍을 사용하여 촉매 층의 대략 상부 (0" 지점)에서 및 촉매 층의 상부로부터 약 1 인치 아래 (1" 지점)에서 온도 프로파일을 측정하였다.

[0098] 실시예 6

[0099] 실시예 6은 0.3 중량%의 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 HFP의 수소화가 상당한 양의 245eb 부산물을 생성시켰음을 입증하였다.

[0100] HFP, H<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 기체상 혼합물을 반응기 내로 공급하였다. HFP 유량이 하기 표 6에 기재되어 있다. 기체상 혼합물 내 HFP에 대한 H<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>의 양이 또한 하기 표 6에 기재되어 있다. 하기 표 6에는 또한 반응기 내 온도 프로파일, 및 반응기로부터의 유출물 조성의 분석 결과가 기재되어 있다:

[0101] <표 6>

시행	공급 속도		공급물 몰비	노 (°C)	내부 온도 (°C)		반응기 유출물 (mol %)		
	HFP (sccm)	H <sub>2</sub> /HFP			N <sub>2</sub> /HFP	0"	1"	HFP	236ea
1	10	1	10	49	80	52	11.9	85.7	2.0
2	10	5	10	50	75	51	0.1	99.0	0.9
3	10	1	30	51	84	59	13.1	83.4	2.8
4	5	1	60	51	84	59	10.9	85.5	2.9
5	10	1	30	70	101	76	13.7	82.5	3.0
6	4.9	2	61	69	86	74	1.9	95.9	1.9
7	4.8	1	61	70	87	75	9.5	87.4	2.5

[0102]

[0103] 실시예 7

[0104] 실시예 7은 0.3 중량%의 Pd/ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 HFP의 수소화가 245eb 부산물을 생성시키지 않았음을 입증하였다.

[0105] HFP, H<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 기체상 혼합물을 반응기 내로 공급하였다. HFP 유량이 하기 표 7에 기재되어 있다. 기체상 혼합물 내 HFP에 대한 H<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>의 양이 또한 하기 표 7에 기재되어 있다. 하기 표 7에는 또한 반응기 내 온도 프로파일, 및 반응기로부터의 유출물 조성의 분석 결과가 기재되어 있다:

[0106] <표 7>

시행	공급 속도		공급물 몰비	노 (°C)	내부 온도 (°C)		반응기 유출물 (mol %)		
	HFP (sccm)	H <sub>2</sub> /HFP			N <sub>2</sub> /HFP	0"	1"	HFP	236ea
1	10	1	30	49	56	55	49.27	50.47	0.00
2	10	5	30	48	62	55	8.67	91.13	0.00
3	10	2.5	30	51	64	59	19.20	80.54	0.00
4	20	2.5	15	47	77	62	14.91	84.83	0.00

[0107]

[0108] 일반적인 설명 또는 실시예에서 상술된 행위의 전부가 필요한 것은 아니며, 특정 행위의 일부가 필요하지 않을 수 있고, 하나 이상의 추가 행위가 설명된 것들에 추가하여 실시될 수 있음에 주목하기 바란다. 더욱 추가로, 행위가 나열되는 순서가 반드시 이들이 실시되는 순서인 것은 아니다.

[0109] 앞선 명세서에서, 개념은 특정 실시양태를 참고로 설명되었다. 그러나, 당업자는 하기 청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변경이 이루어지 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서는 제한적인 의미라기보다는 예시적인 것으로 간주되어야 하고, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함되는 것으로 의도된다.

[0110] 유익, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결방법도 특정 실시양태에 대해서 이상에서 설명되었다. 그러나, 유익, 이점, 문제에 대한 해결방법, 및 임의의 유익, 이점 또는 해결방법이 나타나거나 더욱 두드러지게 할 수 있는 임의의 특징(들)은 임의의 또는 모든 청구범위의 중요한, 요구되거나 필수적인 특징으로 해석되지 않아야 한다.

[0111] 명확히 하기 위해 본원에서 개별 실시양태의 맥락에서 설명된 특정 특징들은 또한 단일 실시양태에서의 조합으로 제공될 수 있음이 이해되어야 한다. 반대로, 명확히 하기 위해 단일 실시양태의 맥락에서 설명되는 다양한 특징들은 또한 개별적으로 또는 임의의 하위조합으로 제공될 수 있다.