

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-520762

(P2006-520762A)

(43) 公表日 平成18年9月14日(2006.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/20 (2006.01)	C07C 17/20	4G169
C07C 19/08 (2006.01)	C07C 19/08	4H006
B01J 23/26 (2006.01)	B01J 23/26 Z	4H039
B01J 37/26 (2006.01)	B01J 37/26	
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-504638 (P2006-504638)	(71) 出願人	591001248 ソルヴェイ
(86) (22) 出願日	平成16年3月5日 (2004.3.5)		ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル
(85) 翻訳文提出日	平成17年9月7日 (2005.9.7)		リュージュ プランス アルペール 3
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/002499		3
(87) 国際公開番号	W02004/078684	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開日	平成16年9月16日 (2004.9.16)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(31) 優先権主張番号	03/03027	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(32) 優先日	平成15年3月7日 (2003.3.7)	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100114007 弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1-トリフルオロエタンの製造方法

(57) 【要約】

フッ化水素化触媒の存在下で1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン (HCFC-142b) をフッ化水素 (HF) と気相反応させることにより1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a) を製造する方法において、気相反応に導入されるHFに対する導入されるHCFC-142bのモル比が1以上1.3未満である方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a) を製造する方法であって、フッ化水素化触媒の存在下で1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン (HCFC-142b) をフッ化水素 (HF) と気相反応させ、前記気相反応に導入されるHFに対する導入されるHCFC-142bのモル比が1以上1.3未満であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記モル比が1.02以上である請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記モル比が1.05以上である請求項2記載の方法。

10

【請求項 4】

前記モル比が1.25以上である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

前記モル比が1.20以上である請求項4記載の方法。

【請求項 6】

前記反応の温度が100乃至400 である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応の圧力が0.001乃至0.03 MPa (1乃至30バール) である請求項1乃至6のいずれかに1項に記載の方法。

20

【請求項 8】

接触時間が1乃至200秒である請求項1乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記フッ化水素化触媒が酸化クロムを含む請求項1乃至8のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記触媒がクロム及びマグネシウムを含み、前記触媒が、以下の工程、
 (a)水溶性クロム(III)塩を水の存在下で水酸化マグネシウムまたは酸化マグネシウム、及び任意にグラファイトと反応させる工程、
 (b)得られた反応混合物をペーストに加工する工程、
 (c)ペーストを乾燥させる工程、
 (d)乾燥させたペーストを20乃至500 の温度においてフッ化水素で処理し、かつ水溶性クロム(III)塩及び水酸化マグネシウムまたは酸化マグネシウムの量がそれぞれ、工程(c)で得られる乾燥させたペーストが、3.5乃至26質量%の、Cr₂O₃の形態で表されるクロム、及び25質量%以上の、MgOの形態で表されるマグネシウムを含むように選択される工程、
 に従う方法により得られる請求項9記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a) の製造方法に関する。

40

HFC-143aは、クロロフルオロカーボンに代わる冷媒混合物の成分として使用される。

【背景技術】

【0002】

特許願第EP-A-714874号には、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン (HCFC-142b) からの、1より大きいHF/HCFC-142bのモル比を用いた気相におけるHFC-143aの製造が記載されている。欧州特許第EP-B-714874号には、HCFC-142bの分解による副生成物の形成を回避するためには、このモル比は1.3以上でなければならないことが教示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

50

良好な体積に基づく生産量を成就して、フッ化水素化反応の終了時に精製作業の必要性を最少化するHCFC-142bからの選択的なHFC-143aの製造を可能にすることが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0004】

したがって、本発明は、フッ化水素化触媒の存在下で1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(HCFC-142b)をフッ化水素(HF)と気相反応させることにより1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)を製造する方法において、気相反応に導入されるHFに対する導入されるHCFC-142bのモル比が1以上1.3未満である製造方法に関する。

驚くべきことに第EP 714874号の文献の教示に反して、約1のHF/HCFC-142b比で作業しながら、HCFC-142bからHFC-143aが効率よく選択的に得られることが見いだされた。本発明による方法においては、長期にわたって触媒の活性が良好な安定性を示すことも観察されている。

10

本発明による方法においては、HF/HCFC-142bのモル比は、しばしば1.02以上である。好ましくは、このモル比は1.05以上である。本発明による方法においては、HF/HCFC-142bのモル比は、しばしば1.25以下である。好ましくは、このモル比は1.20以下である。

本発明による方法においては、温度は一般的には100以上である。好ましくは、温度は150以上である。本発明による方法においては、温度は一般的には400以下である。好ましくは、温度は250以下である。

本発明による方法においては、圧力は一般的には0.001MPa(1バール)以上である。好ましくは、圧力は0.005MPa(5バール)以上である。本発明による方法においては、圧力は一般的には0.03MPa(30バール)以下である。好ましくは、圧力は0.015MPa(15バール)以下である。

20

【0005】

本発明による方法においては、反応器に導入されるHF及びHCFC-142bの流速に対する触媒の体積の比で定義される接触時間は、一般的には1秒以上である。好ましくは、接触時間は10秒以上である。本発明による方法においては、反応器に導入されるHF及びHCFC-142bの流速に対する触媒の体積の比で定義される接触時間は、一般的には200秒以下である。好ましくは、接触時間は50秒以下である。

本発明による方法においては、フッ化水素触媒は、例えば、支持体付きまたは支持体なしの金属塩から選択されうる。適する場合には、支持体は、例えば活性炭でもよい。

30

フッ化水素化触媒は、酸化クロムを含むのが有利である。任意の過フッ素化処理の前に100m²/g以上のBET/N₂比表面積を示す非晶質酸化クロムの場合に良好な結果が得られる。200m²/g以上のそのような比表面積を示す非晶質酸化クロムが好ましい。適する場合には、非晶質酸化クロムは、一般的には任意の過フッ素化処理の前に600m²/g以下の、好ましくは400m²/g以下のBET/N₂比表面積を示す。

本発明による方法において使用するのに特に好ましい触媒は、クロム及びマグネシウムを含む。この触媒は、以下の方法により得られる。

【0006】

(a)水溶性クロム(III)塩を水の存在下で水酸化マグネシウムまたは酸化マグネシウム、及び任意にグラファイトと反応させ、

40

(b)得られた反応混合物をペーストに加工し、

(c)ペーストを乾燥させ、

(d)乾燥させたペーストを20乃至500においてフッ化水素で処理し、

かつ水溶性クロム(III)塩、水酸化マグネシウムまたは酸化マグネシウム、及び任意にグラファイトの量がそれぞれ、工程(c)で得られる乾燥させたペーストが、3.5乃至26質量%、好ましくは4.5乃至23質量%の、Cr₂O₃の形態で表されるクロム、25質量%以上の、MgOの形態で表されるマグネシウム、及び任意に、好ましくは5乃至40質量%のグラファイトを含むように選択される。そのような触媒の製造は、例えば、特許願第EP-A-733611号に開示されており、このことに関するその内容は、本特許出願に参考として

50

導入されている。

別の特徴においては、気相反応に導入されるHCFC-142bの導入されるHFに対するモル比が1.3以上の場合にも、前述のクロム及びマグネシウムを含む触媒に関して、前述のすべてのその他の特徴、触媒活性の安定性に関する特定の利点を得られる。この特定の特徴においては、例えば2以上の比が使用されうる。この特定の特徴においては、気相反応に導入されるHCFC-142bの導入されるHFに対するモル比が、一般的には10以下である。好ましくはこの特定の特徴においては、この比は5以下である。

【0007】

本発明による方法において出発物質として使用されるHCFC-142bは市販されている。あるいは、それは、塩化ビニリデンまたは1,1,1-トリクロロエタンまたはそれらの混合物を出発物質としてフッ化水素化することにより得ることもできる。

10

気相反応に導入される反応体流は、好ましくは、本質的にHCFC-142b及びフッ化水素からなる。

特に1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンのようなその他の化合物は、任意に気相反応に導入される反応体流に存在しうる。好ましくは、そのような化合物の含量は、反応体流に存在する化合物の総モル数に対して5モル%未満である。1モル%未満の含量がさらに特に好ましい。

本発明による方法は、連続的でもバッチ式でも実施しうる。連続的な方法が好ましい。

本発明による方法は、気相フッ化水素化工程を実施するのに適する反応器であればいずれの反応器でも実施しうる。特に、触媒の固定相を含む、反応温度及び圧力においてHFの存在に対して耐性のある物質製の、管型反応器が言及される。

20

以下の実施例は、本発明を限定することなく説明することを意図する。

【実施例】

【0008】

文献第EP 733611号の実施例にしたがって得られた、4.6質量%の、 Cr_2O_3 の形態で表されるクロム、Mg及びグラファイトを含む触媒を、Hastelloy B2製の70 mlの容量の管型反応器に導入した。

触媒は、10 N_2 /時間の流速の窒素のフラッシング流下、150 で1時間乾燥させた。次いで、触媒を200 において1時間、次いで250 で1時間、300 で6時間及び350 で8時間、HF/ N_2 混合物(111 HF/時間 - 201 N_2 /時間)を用いてフッ素化した。

30

フッ素化後、加熱は200 の温度にした。HCFC-142b及びHFを連続的に導入した。導入したHF/HCFC-142b比は1.1であった。反応の圧力は0.01 MPa(10バール)であった。反応の終了時にHFC-143aを含む気相を回収し、KOH水溶液で洗浄することにより過剰のHF及び製造されたHClを除去するために洗浄カラムに導入した。この洗浄作業より生じる気体をガスクロマトグラフィーで分析した。HCFC-142bの転化率は93.5%であり、HFC-143aの選択率は99.5%であった。0.5%の不純物は50%のHCFC-141bを含有した。反応は、活性または選択率が低下することなく600時間継続した。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/002499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C17/20 C07C19/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 712 826 A (ATOCHM NORTH AMERICA ELF) 22 May 1996 (1996-05-22) page 4, line 51 - line 52; tables 2,3	1-9
Y	-----	10
X	EP 0 714 874 A (ATOCHM NORTH AMERICA ELF) 5 June 1996 (1996-06-05) cited in the application page 5, line 20 - line 35	1-9
Y	-----	10
Y	EP 0 733 611 A (HOECHST AG) 25 September 1996 (1996-09-25) cited in the application abstract	10
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 July 2004		Date of mailing of the international search report 02/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bedel, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002499

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/77048 A (JANSSENS FRANCINE ; SOLVAY (BE); WILMET VINCENT (BE)) 18 October 2001 (2001-10-18) abstract	10
A	WO 96/05156 A (ALLIED SIGNAL INC) 22 February 1996 (1996-02-22) page 4, line 17 - line 19	1-10
A	EP 0 819 668 A (ATOCHM ELF SA) 21 January 1998 (1998-01-21) page 3, line 46 - line 49	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/002499

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0712826	A	22-05-1996	EP 0712826 A1	22-05-1996
EP 0714874	A	05-06-1996	US 5639924 A	17-06-1997
			AT 178305 T	15-04-1999
			AT 177416 T	15-03-1999
			DE 69508194 D1	15-04-1999
			DE 69508708 D1	06-05-1999
			EP 0714873 A1	05-06-1996
			EP 0714874 A1	05-06-1996
			ES 2129718 T3	16-06-1999
			ES 2128624 T3	16-05-1999
			JP 2863476 B2	03-03-1999
			JP 8231445 A	10-09-1996
			JP 2951253 B2	20-09-1999
			JP 8245438 A	24-09-1996
			KR 257492 B1	01-06-2000
			KR 257494 B1	01-06-2000
			TW 406064 B	21-09-2000
			US 5600038 A	04-02-1997
EP 0733611	A	25-09-1996	DE 19510024 A1	02-10-1996
			AT 194824 T	15-08-2000
			DE 59605616 D1	24-08-2000
			EP 0733611 A1	25-09-1996
			ES 2150035 T3	16-11-2000
			JP 8268933 A	15-10-1996
			US 5763701 A	09-06-1998
WO 0177048	A	18-10-2001	FR 2807751 A1	19-10-2001
			AU 5480301 A	23-10-2001
			WO 0177048 A1	18-10-2001
			EP 1274668 A1	15-01-2003
			JP 2003530374 T	14-10-2003
			US 2004024271 A1	05-02-2004
WO 9605156	A	22-02-1996	EP 0777637 A1	11-06-1997
			WO 9605156 A1	22-02-1996
EP 0819668	A	21-01-1998	FR 2751324 A1	23-01-1998
			AU 713264 B2	25-11-1999
			AU 2866397 A	22-01-1998
			CA 2209968 A1	16-01-1998
			DE 69708984 D1	24-01-2002
			DE 69708984 T2	18-07-2002
			EP 0819668 A1	21-01-1998
			ES 2168132 T3	01-06-2002
			JP 10087524 A	07-04-1998
			TW 426652 B	21-03-2001
			US 6339178 B1	15-01-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP2004/002499

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07C17/20 C07C19/08		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 712 826 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 22 mai 1996 (1996-05-22) page 4, ligne 51 - ligne 52; tableaux 2,3	1-9
Y	-----	10
X	EP 0 714 874 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 5 juin 1996 (1996-06-05) cité dans la demande page 5, ligne 20 - ligne 35	1-9
Y	-----	10
Y	EP 0 733 611 A (HOECHST AG) 25 septembre 1996 (1996-09-25) cité dans la demande abrégé	10
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 juillet 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/08/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bedel, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP2004/002499

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 01/77048 A (JANSSENS FRANCINE ; SOLVAY (BE); WILMET VINCENT (BE)) 18 octobre 2001 (2001-10-18) abrégé	10
A	WO 96/05156 A (ALLIED SIGNAL INC) 22 février 1996 (1996-02-22) page 4, ligne 17 - ligne 19	1-10
A	EP 0 819 668 A (ATOCHEM ELF SA) 21 janvier 1998 (1998-01-21) page 3, ligne 46 - ligne 49	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

EP/EP2004/002499

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0712826	A	22-05-1996	EP 0712826 A1	22-05-1996
EP 0714874	A	05-06-1996	US 5639924 A	17-06-1997
			AT 178305 T	15-04-1999
			AT 177416 T	15-03-1999
			DE 69508194 D1	15-04-1999
			DE 69508708 D1	06-05-1999
			EP 0714873 A1	05-06-1996
			EP 0714874 A1	05-06-1996
			ES 2129718 T3	16-06-1999
			ES 2128624 T3	16-05-1999
			JP 2863476 B2	03-03-1999
			JP 8231445 A	10-09-1996
			JP 2951253 B2	20-09-1999
			JP 8245438 A	24-09-1996
			KR 257492 B1	01-06-2000
			KR 257494 B1	01-06-2000
			TW 406064 B	21-09-2000
			US 5600038 A	04-02-1997
EP 0733611	A	25-09-1996	DE 19510024 A1	02-10-1996
			AT 194824 T	15-08-2000
			DE 59605616 D1	24-08-2000
			EP 0733611 A1	25-09-1996
			ES 2150035 T3	16-11-2000
			JP 8268933 A	15-10-1996
			US 5763701 A	09-06-1998
WO 0177048	A	18-10-2001	FR 2807751 A1	19-10-2001
			AU 5480301 A	23-10-2001
			WO 0177048 A1	18-10-2001
			EP 1274668 A1	15-01-2003
			JP 2003530374 T	14-10-2003
			US 2004024271 A1	05-02-2004
WO 9605156	A	22-02-1996	EP 0777637 A1	11-06-1997
			WO 9605156 A1	22-02-1996
EP 0819668	A	21-01-1998	FR 2751324 A1	23-01-1998
			AU 713264 B2	25-11-1999
			AU 2866397 A	22-01-1998
			CA 2209968 A1	16-01-1998
			DE 69708984 D1	24-01-2002
			DE 69708984 T2	18-07-2002
			EP 0819668 A1	21-01-1998
			ES 2168132 T3	01-06-2002
			JP 10087524 A	07-04-1998
			TW 426652 B	21-03-2001
			US 6339178 B1	15-01-2002

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 マテュー ヴェロニク

ベルギー ベー 1 3 0 0 ワヴル ヴェネール ド ローリエール 7

(72) 発明者 ムロス シュテファン

ベルギー ベー 1 0 5 0 ブリュッセル ショーセー ド ワヴル 2 0 5

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA08A BA08B BB04A BB04B BB05C BC10A BC10B
 BC10C BC58A BC58B BC58C CB25 CB69 DA05 FA01 FB54 FB57
 FC02 FC09 FC10
 4H006 AA02 AC30 BA06 BA14 BA30 BA81 BC10 BC11 BC13 BC19
 BC31 BE01
 4H039 CA51 CD20