

(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2013-500287

(P2013-500287A)

(43) 公表日 平成25年1月7日(2013.1.7)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07C 45/67	(2006.01)	C O 7 C	45/67	4 H 0 0 6
C07C 47/06	(2006.01)	C O 7 C	47/06	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2012-522008 (P2012-522008)	(71) 出願人	391003864
(86) (22) 出願日	平成22年7月21日 (2010. 7. 21)		ロンザ リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成24年3月30日 (2012. 3. 30)		L O N Z A L I M I T E D
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/004463		スイス国 4 0 0 2 バーゼル, ミュンヘン
(87) 国際公開番号	W02011/012253		ンシュタイナーシュトラッセ 3 8
(87) 国際公開日	平成23年2月3日 (2011. 2. 3)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	09009822.9		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成21年7月29日 (2009. 7. 29)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 河野 哲
(31) 優先権主張番号	61/229, 599	(74) 代理人	100088683
(32) 優先日	平成21年7月29日 (2009. 7. 29)		弁理士 中村 誠
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水に溶解したアクロレインおよび1つ以上のアンモニウム塩からアセトアルデヒドを選択的に調製する方法

(57) 【要約】

本発明は、アセトアルデヒドの選択的な調製のための方法であって、水に溶解したアクロレインおよび1つ以上のアンモニウム塩を、高圧下、300～400の温度で連続的に反応させることを特徴とする方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アセトアルデヒドの選択的な調製のための方法であって、水に溶解したアクロレインおよび1つ以上のアンモニウム塩を、高圧下、300～400の温度で連続的に反応させることを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法であって、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、酢酸アンモニウムおよび/またはリン酸二水素アンモニウムが使用されることを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項1～2の少なくとも1項に記載の方法であって、前記アクロレインおよび前記アンモニウム塩は、1:0.125～1:2のモル比で使用されることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項1～3の少なくとも1項に記載の方法であって、前記反応を20～40MPaの圧力で行うことを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項1～4の少なくとも1項に記載の方法であって、接触または滞留の時間は、5～240秒、好ましくは30～160秒であることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項1～5の少なくとも1項に記載の方法であって、前記水溶液のpHは4～8の範囲である方法。

【請求項 7】

請求項1～6の少なくとも1項に記載の方法であって、前記アセトアルデヒドの収率は、使用される出発化合物に基づいて40～62%である方法。

【請求項 8】

請求項1～7の少なくとも1項に記載の方法であって、副産物としてホルムアルデヒドが形成される方法。

【請求項 9】

請求項1～8の少なくとも1項に記載の方法であって、前記アクロレインはグリセロールから得られる方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本発明は、アクロレインからアセトアルデヒドを選択的且つ連続的に調製する方法に関する。

【0002】

かなりの割合のアセトアルデヒドは、酢酸エステルの調製のために使用される。例えば、エチルアセテートは、触媒としてアルミニウムアルコラートを用いた転位反応において調製される(クライセン-ティシチェンコ反応)。また、相当な割合は、アルキル樹脂および可塑剤および乳化剤の製造における中間体であるペンタエリスリトールの製造のために、ホルムアルデヒドと共に使用される。さらに、アセトアルデヒドは、アセチレンから開始してアセトアルドールを介するブタジエンおよびその水和物である1,3-ブタンジオールの調製における中間体である。脱水してクロトンアルデヒドとなり得るアセトアルドールの形成は、アセトアルデヒドのアルドール付加により行われる。ピリジンおよびその誘導体を与える、アセトアルデヒドと窒素化合物との反応は、ますます重要になっている。それ故、5-エチル-2-メチルピリジンは、アセトアルデヒドおよびアンモニアから液相反応において調製される。ホルムアルデヒドまたはアクロレインの添加は、ピリジンおよびアルキルピリジンの形成をもたらす。アセトアルデヒドは、さらに、過酢酸の製造、グリオキサールまたはグリオキサール酸を得るための硝酸を用いた酸化、ならびにシアン化水素酸を用いてアクリロニトリルの前駆体であるラクトニトリルを得る付加反応および無水酢酸を用いてビニルアセテートプロセスにおける中間体であるエチリデンジアセテ

10

20

30

40

50

ートを得る付加反応においても使用される [E c k 2 0 0 7]。

【 0 0 0 3 】

先行技術によると、アクロレインは、とりわけ、バイオディーゼル製造において相対的に多い量で「廃棄物」として生じるグリセロールを、酸 [W a t 2 0 0 7] または塩 [O t t 2 0 0 6] を添加した近臨界および超臨界水中で脱水することにより製造することができる。得られるアクロレインとアンモニウム塩との反応において、高い収量でアセトアルデヒドが得られる。

【 0 0 0 4 】

アセトアルデヒドは、500 および 34.5 MPa の超臨界水中、90 秒の滞留時間でのグリセロールの脱水において、26% の収率で得られることが既知である [A n t 1 9 8 5]。グリセロールの 3 - ヒドロキシプロピオンアルデヒドへの脱水およびこの中間体の均等開裂によりアセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドを得る遊離ラジカルメカニズムは、定められた条件に対して想定される。アセトールの均等開裂を介した別のメカニズムは、除外されてよい。アセトアルデヒドに関する選択性は、360 の臨界点近傍水条件および前記と同一の条件の下でより低い。酸性触媒としての硫酸水素ナトリウムの添加は、単にアクロレインの収量の増大をもたらし、これは、おそらく 3 - ヒドロキシプロピオンアルデヒドの酸触媒脱水の結果として得られるものである。

【 0 0 0 5 】

さらに、0.005 M 硫酸の添加により、300 ~ 350 、34.5 MPa の臨界点近傍水中でのグリセロールの脱水に伴う副産物として、アセトアルデヒドが形成されることも既知である [A n t 1 9 8 7]。325 、滞留時間 39 秒での 0.5 M グリセロール溶液の反応により生じるアセトアルデヒドのモル収率は、わずか 5 % である。アクロレインから開始して 3 - ヒドロキシプロピオンアルデヒドを介するレトロ - アルドール反応は、反応メカニズムとして想定され、ホルムアルデヒドが付加的に形成され、決められた条件下で水素、一酸化炭素および二酸化炭素に分解する。この仮定は、当モル量のアセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドを使用した交差アルドール反応によりアクロレインを得ることで確認された。非触媒またはアルカリ性の条件下における希釈アセトアルデヒド溶液の反応は、主に、クロトンアルデヒドの形成をもたらす。さらに、アセトアルデヒドは、エチレングリコールから、酸触媒脱水による主生成物として得られる。385 、34.5 MPa、29 秒の滞留時間での 0.5 M エチレングリコール溶液の脱水は、モル収率 40 % のアセトアルデヒドをもたらす。不利な点は、特に近臨界水中での硫酸の腐食特性である。

【 0 0 0 6 】

超臨界水条件下 (385 、34 MPa、滞留時間 20 ~ 45 秒) でのポリオールの脱水に対するさらなる研究も既知である [R a m 1 9 8 7]。0.5 M エチレングリコール溶液の酸触媒反応は、45 秒の滞留時間で最大 41 % のアルデヒド収率をもたらす。水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびエチレンは、少量の副産物として同定され得る。臨界点近傍の範囲におけるグリセロールの脱水において、アセトアルデヒドは、350 、25 秒の滞留時間において、触媒量の硫酸を添加することにより、最大 12 % の収率で得られる。アクロレインを得るためのアセトアルデヒドとホルムアルデヒドの逆反応または交差アルドール反応は、ホルムアルデヒドに基づいて 22 % 収率のアクロレインをもたらす。アセトアルデヒドのアルドール反応により形成されるクロトンアルデヒドは、さらなる液体生成物として検出される。アルドール反応は、酸の添加により減速し得る。

【 0 0 0 7 】

250 ~ 475 の温度範囲、25、35 または 45 MPa の近臨界および超臨界の水中で添加せず、32 ~ 165 秒の滞留時間、異なる出発濃度のグリセロールを用いた場合のグリセロールの反応生成物についても、同様に既知である [B u h 2 0 0 2]。より低い温度およびより高い圧力およびより長い滞留時間は、相対的に高い選択性をもたらし、アセトアルデヒドに基づいて、グリセロールの最大変換率は 31 % と相対的に低くなる。2 つの競合反応経路が、グリセロールの反応に対して述べられている。イオン反応ステッ

10

20

30

40

50

ブは、より高い圧力および/またはより低い温度で行われる一方、遊離ラジカル反応は、より低い圧力および/またはより高い温度で行われる。アセトアルデヒドは、両方の経路により形成され、全ての条件下で主生成物である。アセトアルデヒドの形成について記載されている反応メカニズムは、今日までに想定されてきた反応経路とは異なる。グリセロールの反応の競合反応モデルおよび動力学的パラメータは、最適化後に、得られた測定データに適合し得る。

【0008】

さらに、アセトアルデヒドが、近臨界および超臨界水中でのエチレングリコールの均一触媒脱水により形成されることも既知である [Ott 2005]。それ故、アセトアルデヒドは、触媒量の硫酸亜鉛を希釈エチレングリコール溶液に添加することにより、10%の収率で得られる。20 mMの硫酸を触媒として用いることにより、収率は、400、34 MPa、15秒の滞留時間において、約80%に増大し得る。さらに、硫酸亜鉛は、グリセロールの脱水に由来するアクロレインのその後の反応を触媒する。1% (g g⁻¹) アクロレイン水溶液に対して、変換率は、360、34 MPa、120秒の滞留時間において62%である。液体反応生成物は、見られない。この場合も、決められた条件下での硫酸の腐食性が不都合な点である。

10

【0009】

さらに、アセトアルデヒドが、バッチまたは流管反応器において、臨界点近傍および超臨界の条件下、硫酸を添加するか、または添加せず、非常に希釈したグリセロール水溶液の脱水において得られることも既知である [Wat 2007]。アルデヒドの最大収率は、400、34.5 MPa、20秒の滞留時間、5 mM硫酸添加の場合、0.05 Mグリセロール溶液の連続的な脱水に対して約23%である。触媒がない場合の収率は、有意に低い。触媒としての硫酸の使用と組み合わせてグリセロールを低い出発濃度で使用する事が、不利な点である。

20

【0010】

解決すべき技術的問題は、生成したアクロレインを反応させ、第2段階において連続的に高い収率で、硫酸を使用して、短い滞留時間でアセトアルデヒドを得ることにあり、グリセロールからのアセトアルデヒドの合計収率を増大させることにある。この問題は、水に溶解した1つ以上のアクロレインおよびアンモニウム塩を、高圧下、300~400の温度で連続的に反応させることを特徴とする、本発明の方法により解決することができる。

30

【0011】

本発明による方法は、好ましくは4~8、特に好ましくは4~6のpH範囲で行う。

本発明において、反応は酸性反応媒質中で行うことが特に好ましく、その結果として、金属ヒドロキシドの形成および/またはアクロレインの重合反応を防ぐことができる。

【0012】

無機アンモニウム塩、特に硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、酢酸アンモニウムおよびリン酸二水素アンモニウムが特に好ましい。

【0013】

アンモニウム塩の使用は、アクロレインのレトロ-アルドール反応をもたらし、アセトアルデヒドが得られるpH範囲で行うことが好ましい。アセトアルデヒドに加え、3-メチルピリジンおよび気体生成物が形成される。定性的に検出され得るホルムアルデヒドも、副産物として形成される。3-メチルピリジンからのアセトアルデヒドの分離は、非常に小さな努力で効果を得ることができる。

40

【0014】

本発明による方法は、使用する出発化合物に基づいて、40~62%の最大アセトアルデヒド収率を達成することができる。

本発明による方法は、アクロレイン合成ステップのアクロレイン含有反応混合物を用いて、および予め精製したアクロレインを用いて、共に直接的に行われ得る。

【0015】

50

本発明によると、媒質の密度に依存して、5 ~ 240 秒の滞留時間が好ましく設定される。

本発明によると、反応は、好ましくは400 以下、40 MPaで行われる。

【0016】

本発明による方法は、標準的な高圧ユニット中で行うことができる。Inconel625を含む流管反応器を有するユニットおよび4 ~ 50 mlの容器容積が好ましい。出発混合物は、反応器まで35 ml / 分以下で、2つの予熱された別々のトレイン (train) を介して輸送される。

【0017】

本発明を、以下の非限定的な実施例により、より詳細に説明する。

10

【0018】

実施例 1

0.75% (g g^{-1}) のアクロレインおよび1.77% (g g^{-1}) のアンモニウムスルフェートまたは3.15% (g g^{-1}) の硫酸水素ナトリウムまたは3.07% (g g^{-1}) のリン酸二水素ナトリウムを含む水溶液 (アクロレインとアンモニウムイオンのモル比は1 : 2に対応) を、2つのトレインの高圧ユニット中、30 MPaで反応させる。最初に、予熱段階において液体混合物を170 に加熱し、その後、Inconel625を含み、49.5mlの容積を有する管状反応器の反応器入口において、360 の反応温度が確認され、近臨界水条件が優勢となるように、2倍量の熱水と混合する。反応媒質の容積流速および密度に依存して、60 ~ 240秒の滞留時間が確認される。その後、熱交換器中で反応溶液を室温まで冷却し、大気圧まで減圧する。相分離器において、液体成分を気体成分から2 で分離する。液相を回収し、検出可能な成分の画分をガスクロマトグラフィーにより測定する。アセトアルデヒドおよびアクロレインの定量的測定のために、内標準として1-ブタノールを添加する。上記条件下で測定されるアセトアルデヒドの収率を、図1に示す。硫酸水素ナトリウムを用いた場合、全ての測定した滞留時間において、最大アセトアルデヒド収率は62%である。

20

【0019】

実施例 2

反応は、1 : 1のモル比でアクロレインおよびアンモニウムスルフェートを用いて行う。最初に、0.75% (g g^{-1}) のアクロレインを含む水溶液を、予熱段階で50 に加熱し、その後、2倍量の0.89% (g g^{-1}) のアンモニウムスルフェートを含む予熱した水溶液と混合し、反応温度を、流管反応器 (Inconel625; 4.4 ml反応容積) の反応器入口で確認する。反応媒質の容積流速および密度に依存して、5 ~ 35秒の滞留時間が確認される。結果を図2に示す。350 の温度、30秒の滞留時間において、最大アルデヒド収率は52%である。

30

【0020】

参考文献

[Ant1985] M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, J. C. Roy, A. C. Raissi, D. G. M. Anderson:

Pyrolytic sources of hydrocarbons from Biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1985, 8, 291-303.

[Ant1987] M. J. Antal Jr., A. Britain, C. DeAlmeida, W. S. L. Mok, S. Ramayya: Catalyzed and uncatalyzed conversion of cellulose biopolymer model compounds to chemical feedstocks in supercritical solvents, Energy from Biomass and Wastes, 1987, 10, 865-877.

40

[Buh2002] W. Buhler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas: Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water, Journal of Supercritical Fluids, 2002, 22, 37-53.

[Eck2007] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka: Acetaldehyde, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley Interscience, Online Release, 2009.

[Ott2005] L. Ott: Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe von nah- und uberkr

50

itischem Wasser - homogenkatalysierte Dehydratisierung von Polyolen zu Aldehyden
 -[Material use of biomass with the aid of near-critical and supercritical water
 - homogeneously catalysed dehydration of polyols to give aldehydes], Thesis, TU
 Darmstadt, 2005.

[Ott2006] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel: Catalytic dehydration of glycerol in sub-
 - and supercritical water: a new chemical process for acrolein production, Green
 Chemistry, 2006, 8, 214-220.

[Ram1987] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. S. L. Mok, M. J. Antal Jr.:
 Acid-catalyzed dehydration of alcohols in supercritical water, Fuel, 1987, 66(1
 0), 1364-71.

[Wat2007] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata: Acrolein sy
 nthesis from glycerol in hot-compressed water, Bioresource Technology, 2007, 98,
 1285-1290.

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】360、30MPaの近臨界水中、異なる滞留時間においての、アクロレイン
 とアンモニウム塩との連続的反応におけるアセトアルデヒドの収率。

【図2】30MPaの近臨界水中、異なる温度および滞留時間においての、0.25% ($g\ g^{-1}$)
 のアクロレインと0.59% ($g\ g^{-1}$)の硫酸アンモニウムとの連続的反応
 におけるアセトアルデヒドの収率。

【図1】

図1

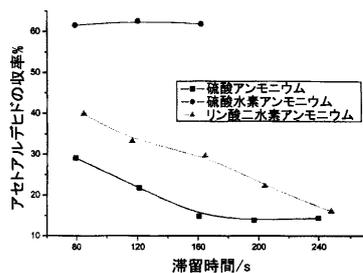


Figure 1: 360°C、30MPaの臨界点近傍水中、異なる滞留時間においての、アクロレインとアンモニウム塩との連続的反応におけるアセトアルデヒドの収率

【図2】

図2

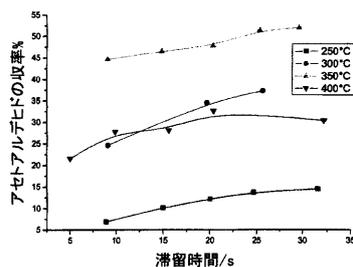


Figure 2: 30MPaの臨界点近傍水中、異なる温度および滞留時間においての、0.25% ($g\ g^{-1}$)のアクロレインと0.59% ($g\ g^{-1}$)の硫酸アンモニウムとの連続的反応におけるアセトアルデヒドの収率

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/004463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C47/06 C07C45/67 ADD.		
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) 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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/052993 A (BIOECON INTERNAT HOLDING N V [NL]; O'CONNOR PAUL [NL]; CORMA CAMOS AVE) 8 May 2008 (2008-05-08) the whole document	1-9
A	W. BÜHLER ET AL: "Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water", JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS, vol. 22, no. 1, 2002, pages 37-53, XP002558316, the whole document	1-9
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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		Date of mailing of the international search report
20 April 2011		29/04/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Breimaier, Waltraud

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/004463

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MASARU WATANABE ET AL: "Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water", BIORESOURCE TECHNOLOGY, vol. 98, no. 6, 2007, pages 1285-1290, XP002558317, the whole document -----	1-9
A	L. OTT ET AL: "Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production", GREEN CHEM., vol. 8, 2006, pages 214-220, XP09095871, the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/004463

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008052993 A	08-05-2008	NONE	

フロントページの続き

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

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(72)発明者 アラス、ゲーカーン

ドイツ連邦共和国、6 4 8 3 2 バベンハオゼン、ライトバーンシュトラッセ 9 ビー

(72)発明者 ハンゼルマン、パウル

スイス国、シーエイチ - 3 9 0 2 ブリグ - グリス、ホルツァハラ 2 5

(72)発明者 ハイル、アンドレアス

スイス国、シーエイチ - 3 9 1 2 テルメン、テルメルシュトラッセ 4 7

(72)発明者 オット、ロター

スイス国、シーエイチ - 3 9 3 0 フィスプ、クレーゲルテンシュトラッセ 6 7

(72)発明者 フォゲル、ヘルベルト

ドイツ連邦共和国、6 4 5 6 9 ナオハイム、ガルテンシュトラッセ 1 エー

(72)発明者 ベンガー、ボルフガング

スイス国、シーエイチ - 3 9 3 0 フィスプ、マルトマッテンシュトラッセ 1 エー

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC26 BB31 BC10 BC11 BC16 BC19 BC31 BE63 BE90