

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-342964
(P2000-342964A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/28		B 0 1 J 23/28	Z
35/10	3 0 1	35/10	3 0 1 J
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 45/33		C 0 7 C 45/33	
47/04		47/04	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-87641(P2000-87641)

(22) 出願日 平成12年3月27日(2000. 3. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-83654

(32) 優先日 平成11年3月26日(1999. 3. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月15日
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第76春季年会
1999年講演予稿集▲I▼」に発表

(71) 出願人 391012246

静岡大学長
静岡県静岡市大谷836

(72) 発明者 上野 晃史

静岡県天竜市緑恵台556-101

(72) 発明者 東 直人

静岡県浜松市有玉西町601-1

(72) 発明者 杉野 友美

静岡県清水市吉川587-5

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

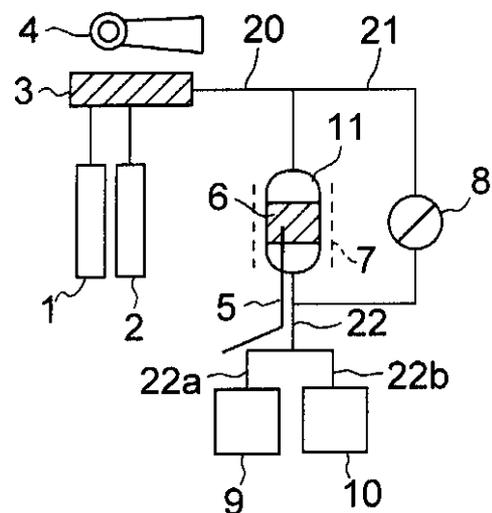
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタンから直接ホルムアルデヒドを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 メタンから直接的にホルムアルデヒドを高収率で製造することのできる、メタンの部分酸化活性に優れた新規な触媒と、該触媒を用いたホルムアルデヒドの製造方法を提供する。

【解決手段】 シリカに担持された12モリブド珪酸からなり、該12モリブド珪酸の担持量が10質量%以上であることを特徴とするシリカ担持12モリブド珪酸触媒。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリカに担持された 12 モリブド珪酸からなり、該 12 モリブド珪酸の担持量が 10 質量%以上であることを特徴とするシリカ担持 12 モリブド珪酸触媒。

【請求項 2】 前記シリカの比表面積は $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリカ担持 12 モリブド珪酸触媒。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のシリカ担持 12 モリブド珪酸触媒を使用するにあたり、該触媒の作用温度まで毎分 100 以上の速度で昇温することを特徴とするシリカ担持 12 モリブド珪酸触媒の使用方法。

【請求項 4】 メタンと酸素の混合ガスから触媒存在下において直接ホルムアルデヒドを製造する方法であつて、該触媒は、シリカに担持された 12 モリブド珪酸からなり、該 12 モリブド珪酸の担持量が 10 質量%以上であることを特徴とするホルムアルデヒドの製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のホルムアルデヒドの製造方法において、前記触媒存在下における反応温度まで毎分 100 以上の速度で昇温することを特徴とする方法。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 に記載のホルムアルデヒドの製造方法において、前記混合ガス中のメタン/酸素の体積比が $9/1 \sim 4/6$ の範囲であり、かつ、前記触媒存在下における反応温度が $550 \sim 650$ の範囲であることを特徴とする方法。

【請求項 7】 請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のホルムアルデヒドの製造方法において、前記メタンと酸素の混合ガスに水蒸気を、該混合ガスと水蒸気からなる全反応ガスの $40 \sim 80$ 体積%を占めるように供給することを特徴とする方法。

【請求項 8】 請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のホルムアルデヒドの製造方法において、前記メタンと酸素の混合ガスに水蒸気を、該混合ガスと水蒸気からなる全反応ガスの $40 \sim 80$ 体積%を占めるように供給することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒドの製造技術に係わり、詳しくはメタンから直接的にホルムアルデヒドを高収率で製造することのできる新規な触媒と、該触媒を用いたホルムアルデヒドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ホルムアルデヒドはメタノールの部分酸化反応により製造されており、年間 100 万トン製造されるメタノールの用途の半分はホルムアルデヒドの製造原料である。このようにして製造されたホルムアルデヒドはフェノール樹脂や尿素樹脂など合成樹脂の原料として、あるいは各種医薬品の原料として利用されている。

【0003】ところで、メタノールは、メタンの水蒸気改質反応で得られる水素と一酸化炭素から合成されており、従来技術によるホルムアルデヒドの製造プロセスは下記のフローようになる。

【0004】メタン H_2/CO メタノール ホルム

アルデヒド

このうち、メタンからの H_2/CO 製造は大量の高温スチームを用いる吸熱反応であり、典型的なエネルギー多消費プロセスの一つとされている。一方、 H_2/CO からのメタノール合成反応は発熱反応であり、反応熱による暴走を避けるために CO 転化率を 10% 程度に抑えて運転しなければならない。さらに、メタノールの部分酸化によるホルムアルデヒドの製造においてもまた、炭酸ガスや一酸化炭素の生成を抑えるため、メタノールの転化率を抑えて運転することが要求されている。このように、従来のホルムアルデヒド製造プロセスはエネルギー多消費プロセスであると同時に、きわめて運転操作の複雑なプロセスでもある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ホルムアルデヒドの製造における上記エネルギー多消費プロセスから脱却するためには、新たな製造プロセスの開発、即ち、メタンの水蒸気改質による H_2/CO 製造プロセスを経ることなくホルムアルデヒドを製造できる製造プロセスの開発が必要とされる。

【0006】化学反応式の上では、メタノールおよびホルムアルデヒドは下式に示すように、メタンの部分酸化により一段で、すなわちメタンから直接合成される。

【0007】 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$

そこで、ここ半世紀以上にわたり世界各国の研究機関でメタンからメタノールやホルムアルデヒドを直接合成する方法が研究されている。この反応を進行させるためには触媒が必要であることから、研究の大半は有効な触媒開発に費やされてきた。例えば Chemistry Letter, 1997, p31-32 及び Catalysis Today, 45, p29-33 (1998) などには、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化クロムなどをシリカに担持させた触媒が開示されている。

【0008】しかし、これらの触媒存在下においてもメタノールやホルムアルデヒドの収率は極めて低く、通常は 1% にも満たない値である。この分野の研究者の間では、メタノールやホルムアルデヒドの収率が 4% を超えることは困難であり、収率 4% がメタンからの直接合成の壁といわれている。さらに、このプロセスを実用化するためには 10% 以上のメタンの転換率が必要といわれている。このように、従来技術では、メタンからホルムアルデヒドを実用化に供することができる程度の収率をもって直接製造する技術は未だ提供されていない。

【0009】本発明は、このような従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、エネルギー多消費プロセスであるメタンの水蒸気改質過程を経由することのない、かつ、環境保全を考慮したアルデヒドの直接合成プロセスにより、高収率でホルムアルデヒドを製造することのできる新規な触媒と、該触媒を用いたホルムアルデヒドの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メタンの水蒸気改質過程を必要としないホルムアルデヒドの直接合成プロセスを開発すべく、メタンの部分酸化活性に優れた新規触媒の開発と、この触媒存在下における反応条件について鋭意検討を重ねた結果、以下のような知見を得た。すなわち、シリカに担持された12モリブド珪酸よりなるシリカ担持12モリブド珪酸触媒がメタンの部分酸化活性に優れ、メタンからホルムアルデヒドの直接合成における触媒として極めて有効である。

【0011】この新規触媒の使用にあたっては、12モリブド珪酸（以下、SMAとも表記する）が熱的安定性に乏しいことから、該SMAの熱分解を抑制しつつホルムアルデヒドの合成反応を行うことが要求された。そこで、さらなる検討を重ねた結果、本発明者等はさらに以下の極めて重要な知見を得た。すなわち、この触媒の存在下、水蒸気雰囲気においてホルムアルデヒドの合成反応を行うことがSMAの熱分解の抑制に有効であり、また、反応温度に昇温する際の昇温速度を調節することが極めて重要である。

【0012】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであり、以下の構成からなることを特徴とする。

(1) シリカに担持された12モリブド珪酸からなり、該12モリブド珪酸の担持量が10質量%以上であることを特徴とするシリカ担持12モリブド珪酸触媒。

(2) 前記シリカの比表面積は500m²/g以上であることを特徴とする(1)に記載のシリカ担持12モリブド珪酸触媒。

(3) (1)又は(2)に記載のシリカ担持12モリブド珪酸触媒を使用するにあたり、該触媒の作用温度まで毎分100以上の速度で昇温することを特徴とするシリカ担持12モリブド珪酸触媒の使用法。

【0013】(4) メタンと酸素の混合ガスから触媒存在下において直接ホルムアルデヒドを製造する方法であって、該触媒は、シリカに担持された12モリブド珪酸からなり、該12モリブド珪酸の担持量が10質量%以上であることを特徴とするホルムアルデヒドの製造方法。

(5) (4)に記載のホルムアルデヒドの製造方法において、前記触媒存在下における反応温度まで毎分100以上の速度で昇温することを特徴とする方法。

(6) (4)又は(5)に記載のホルムアルデヒドの製造方法において、前記混合ガス中のメタン/酸素の体積比が9/1~4/6の範囲であり、かつ、前記触媒存在下における反応温度が550~650の範囲であることを特徴とする方法。

(7) (4)~(6)のいずれか1項に記載のホルムアルデヒドの製造方法において、前記メタンと酸素の混合ガスに水蒸気を、該混合ガスと水蒸気からなる全反応ガスの40~80体積%を占めるように供給することを

特徴とする方法。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の触媒は、メタンを酸素と反応させることによりメタンからホルムアルデヒドを直接製造する際に用いられるものであって、該触媒はシリカ担体に担持されたSMAにより構成される。

【0015】本発明のシリカ担持SMA触媒は含浸法により、以下の方法で調製することができる。すなわち、SMAを純水に室温で十分に溶解し、これにシリカ粉末を浸漬し、触媒が乾涸しない程度に水分を乾燥させる。触媒が乾涸し350以上で加熱されると、次式により触媒中のSMAはシリカと酸化モリブデンに熱分解するため、好ましくは水浴上で加熱・攪拌しながら触媒が乾涸しない程度に水分を乾燥させる。

【0016】
$$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \quad \text{SiO}_2 + 12\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

さらに、これを乾燥することにより得ることができる。

【0017】ここで、原料となるSMAは、分子式 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ で表される化合物であり、本発明においては市販のものを用いることができる。担体用シリカ粉末は高純度であることが好ましく、また、比表面積が500m²/g以上であることが好ましい。比表面積が500m²/g未満ではSMAがシリカ表面に凝集し、メタンの部分酸化反応を阻害し得る。シリカの調製は公知の方法で行うことができ、例えば、珪酸エチルを加水分解して得られるシリカゲルを乾燥、焼成する。この際、加水分解時のpHを変えることにより所望の比表面積を有するシリカ担体を得ることができる。また、珪酸エチルの加水分解により得られるシリカに存在する細孔の平均孔径は約 $40 \times 10^{-10}\text{m}$ であり、後述する水蒸気雰囲気下においても平均粒径が約 $28 \times 10^{-10}\text{m}$ のSMA分子はこの細孔内に保持される。このため、水溶性SMAの溶出が抑制され、触媒としての耐久性にも優れている。ただし、担体用シリカはこれらに限定されるものではなく、市販のシリカ粉末であっても本発明において好適に使用可能である。

【0018】本発明においては、シリカ粉末に担持させるSMA量は、シリカに対して好ましくは10質量%以上、より好ましくは10~50質量%、最も好ましくは25~40質量%である。SMA担持量が10質量%未満ではメタンの転化率が低く十分なホルムアルデヒドの収率が得られない。一方、SMA担持量が50質量%を超えるとSMA担持量に見合ったホルムアルデヒドの収率が得られない。これは、後述する水蒸気雰囲気下における12モリブド珪酸の再生反応： $\text{SiO}_2 + 12\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ によるSMAの生成量が一定値に収束することによる。なお、SMA担持量は、前記触媒調製方法においてSMA水溶液のSMA濃度を調整することにより所望の担持量を得ることができる。

【0019】本発明の触媒を用いてホルムアルデヒドを製造するためには、メタンと酸素との混合ガスを本発明の触媒と接触させる。例えば、所定温度にまで昇温された本発明の触媒の床にメタンと酸素との混合ガスを通じることによりメタンと酸素との反応を行わせることができる。既述のごとく本発明により提供される新規触媒は、シリカに担持されたSMAからなるシリカ担持SMA触媒であるが、該触媒は熱安定性に乏しく、反応温度（例えば600）に至るまでの過程で分解することがある。そのため、本発明のホルムアルデヒドの製造方法においては、SMA本来の触媒機能を十分に発現させるべく、シリカ担持SMA触媒の熱分解を抑制しつつ反応温度にまで昇温し得る技術の開発が所望され、その結果、本発明者等により以下の極めて興味ある技術が開発された。



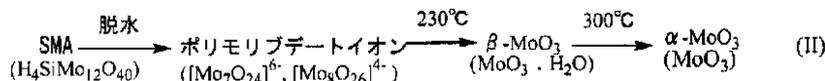
言い換えると、水蒸気が共存すると反応中におけるSMAの熱分解が抑制され、SMA本来の触媒機能を発現させることができる。

【0021】本発明者等はまた、SMA触媒の昇温速度に着目し詳細な検討を行った結果、水蒸気雰囲気下におけるSMAの分解・再生と昇温速度との間に極めて興味ある関係があることを見出した。すなわち、本発明においては、シリカ担持SMA触媒を反応温度にまで加熱するにあたり、毎分100以上の速度で昇温加熱するこ

【0020】すなわち、本発明においては、メタンと酸素の混合ガスに水蒸気を供給し、水蒸気雰囲気下においてホルムアルデヒドの合成反応を行うことが好ましい。これは以下の理由による。一般に、SMAは耐熱性に乏しく、SMAを350以上に加熱すると容易に熱分解し、シリカと酸化モリブデンを生成する。SMAをシリカに担持させることにより、その耐熱性は改善されるが、本発明のホルムアルデヒド合成温度（好ましくは、後述するように550~650である）で加熱するとシリカと酸化モリブデンにほぼ完全に熱分解する。しかし、雰囲気中に水蒸気が十分に存在すると、下に示す反応式（I）によりSMAが再生されるため、SMAの熱分解と再生とが平衡的に進行し、反応中はSMAが恒常的に存在する。

とが好ましい。これは以下の理由による。上述したSMAの熱分解についてさらに詳細に説明すると、これまでに報告されている論文（例えばH. Hu et al, J. Phys. Chem., 99, 10897 (1995)、C. R. Deltscheff et al., J. Catal., 125, 292 (1990)等）によれば、SMAの熱分解は以下のようにして進行する。

【0022】
【化1】



【0023】従って、ホルムアルデヒドの合成反応温度（例えば600）ではSMAは完全に酸化モリブデン（-MoO₃）に分解してしまうが、既述の通り、水蒸気雰囲気下では上記式（I）によりSMAが再生されるため、SMAの分解・再生が繰り返され、見掛け上、SMAの分解が抑制されたことになる。しかし、式（I）の反応は分解により生成した酸化モリブデン粒子の大きさにより、反応速度が著しく異なる。酸化モリブデン粒子が極めて小さい場合（平均粒径20×10⁻¹⁰m以下）は、式（I）の反応速度は大きくSMAを再生するが、粒子が大きくなると（I）の反応速度が極めて小さくなり、SMAの再生が阻害される。

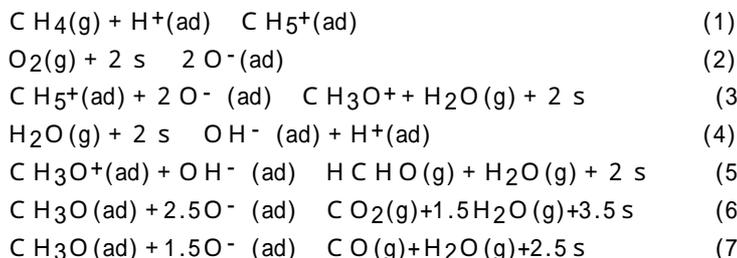
【0024】そこで問題となるのはシリカ担持SMA触媒の昇温速度である。SMA触媒を反応温度までゆっくりと昇温すると、（II）式により示されるSMA分解の各過程がほぼ平衡を保ちつつ進行するので各過程で生成する分解中間体の成長が進み、最終分解生成物である酸化モリブデンも粒子径の大きな結晶となる。しかし、昇温速度を大きくすると各分解過程は非平衡的に進行するため粒子成長が進まず、最終生成物の酸化モリブデンも粒子径の小さな結晶となる。この場合は式（I）に従い、水蒸気雰囲気下においてSMAを容易に再生するこ

とができる。

【0025】この知見は極めて重要であり、SMA触媒を反応温度にまで昇温する過程において有効に利用される。すなわち、SMA触媒の昇温操作の設定の仕方によっては、反応温度に到達した段階ですでにSMAは粒子径の大きな酸化モリブデンとなり、SMAを再生することが困難となる。そこで、SMA本来の触媒機能を十分に発現させるためには、特定の昇温速度以上で該触媒の作用温度にまで昇温することが所望される。これにより、所定の反応温度に到達した段階でも酸化モリブデンは超微粒子（好ましくは平均粒径20×10⁻¹⁰m以下の超微粒子）として存在し、（I）式に従いSMAを容易に再生することができる。本発明に係るホルムアルデヒドの製造において、シリカ担持SMA触媒の存在下における反応温度までの昇温速度は、好ましくは毎分100以上である。

【0026】本発明における反応は、混合ガス中のメタン/酸素の体積比が9/1~4/6の範囲であれば好適に進行させることができる。ただし、メタン転化率及びホルムアルデヒド選択性の観点から効率的にホルムアルデヒドを得るには、メタン/酸素の体積比が7/3~6/4の範囲にあることがより好ましい。

【0027】さらに、本発明におけるホルムアルデヒドの合成反応は、反応温度が550～650の範囲において好適に進行させることができる。反応温度が550より低いとメタンの転化率が低下し、また650より高いと炭酸ガスや一酸化炭素の選択性が增大するた



ここで、(ad)は吸着状態を、sはSMA触媒上の酸素活性点を示す。ホルムアルデヒドの生成は(1)～(5)の反応によるが、(6)及び(7)の反応も併発し、炭酸ガスや一酸化炭素が生成する。また、H+(ad)はSMA上に存在するプロトンで、SMA 1分子には4個のH+(ad)が存在する。メタンの部分酸化によりホルムアルデヒドを合成するためには吸着メトキシ基(CH3O(ad))の生成が不可欠であるが、SMA触媒ではH+(ad)の働きによりカルボニウムカチオン(CH5+(ad))を経由する機構が有力である。反応温度が低いときは(1)によるメタンの活性化吸着が進行せず、また、反応温度が高温になると(6)や(7)の副反応が促進されるために、メタノールやホルムアルデヒドの生成が阻害されるものと考えられる。

【0028】また、本発明においては、水蒸気を、メタンと酸素の混合ガスと水蒸気からなる全反応ガスの40～80体積%を占めるように供給することができる。ただし、メタン転化率及びホルムアルデヒド選択性の観点から効率的にホルムアルデヒドを得るには全反応ガスの

め、いずれもホルムアルデヒドの収率が減少する。より好ましい反応温度は580～620である。なお、これは以下に想定するような反応機構によるためと考えられる。

60～70体積%を占めるように供給することがより好ましい。

【0029】

【実施例】以下、シリカにSMAを担持させることにより形成され、メタンの部分酸化活性に優れた新規な触媒と、該触媒の存在下におけるホルムアルデヒドの製造方法に関し、実施例を挙げながら順次説明する。

【0030】まず、本発明における触媒原料として用いた担体用シリカ粉末の調製法について調製例1として説明する。

【0031】調製例1．担体用シリカ粉末の調製

本発明に係るシリカSMA触媒の製造に用いる高純度のシリカを調製するため、珪酸エチルを加水分解して得られるシリカゲルを110で10時間乾燥し、600で3時間焼成して触媒担体とした。この際、加水分解時のpHを変えることにより下表に示す比表面積の異なる3種類のシリカ担体を調製した。

【表1】

表1 比表面積の異なる3種類のシリカ粉末

	加水分解時のpH	比表面積(m ² /g)
シリカ粉末1	1.0	390
シリカ粉末2	2.0	570
シリカ粉末3	2.5	740

【0032】次に、上記シリカ担体を用いたシリカ担持SMA触媒の調製について、実施例1として説明する。

【0033】実施例1．シリカ担持SMA触媒の調製

シリカ担持SMA触媒は含浸法により、以下の手順で調製した。まず、市販のSMA粉末5gを純水50mlに室温で十分に溶解し、この溶液を蒸発皿に移した後20gの前記シリカ粉末を浸漬した。これを水浴上で約50で加熱・攪拌しながら、触媒が乾涸しない程度に水分を蒸発させた。次いで、水分を蒸発させた触媒を約110

に保った乾燥器に入れ、さらに10時間乾燥した。このようにして調製した20質量%のSMAを担持させた触媒を密封性ポリエチレン袋に入れ、デシケーター中で

保存した。

【0034】つぎに、本実施例1に従って調製したシリカ担持SMA触媒の活性評価方法、およびそれに用いた活性評価用反応装置について、実施例2として説明する。

【0035】実施例2．シリカ担持SMA触媒の活性評価方法及び活性評価反応装置

図1は本発明におけるシリカ担持SMA触媒の活性評価用反応装置を示す概略図である。図1において、メタンボンベ1、酸素ボンベ2と水供給器4は、配管を通してガス混合器3に接続され、ガス混合器3は、配管20を通して反応管11に接続されている。配管20は、途中

で分岐され、分岐配管21はバルブ8に連通されている。反応管11は、出口に配管22が連通されており、分岐配管22a、22bを通してそれぞれガスクロマトグラフィー9、10に接続されている。前記分岐配管21は、バルブ8を介して配管22に連通されている。そして、反応管11には、触媒6が充填されている。ヒーター7は、反応管11に付設されている。熱電対5は、反応管11内に挿入されている。

【0036】ポンベ1にはメタン、ポンベ2には酸素が充填されており、通常はそれぞれ1.8L/h及び0.2L/hでガス混合器3に導入される。水供給器4から供給された水は250に加熱されたガス混合器3中で水蒸気となり、混合器11に充填してあるセラミックス片によりメタン及び酸素と完全に混合される。ここで、水供給器4として、反応中の脈流を防止するため、液体クロマトグラフィー用の圧入装置を使用している。水蒸気の供給量は、0.2L/h～4L/hの範囲で自由に調整することができる。混合ガスは分岐配管22a、22bを経て、それぞれ2台のガスクロマトグラフィー9、10により組成分析される。ガスクロマトグラフィー9のカラムにはカーボシブ(Carbosieve)S-11が充填されており、主としてメタン、一酸化炭素、炭酸ガスを測定する。また、ガスクロマトグラフィー10のカラムにはAPS-201が充填されており、主としてメタノール、ホルムアルデヒド、水を測定する。分岐配管21に介挿されたバルブ8を閉じると、混合ガスは直径10mmの反応管11に充填してある1.5gの触媒層6に導入される。触媒層6は550～650の範囲に温度設定されたヒーター7により100～150/分の昇温速度で加熱され、熱電対5により温度が測定される。触媒層6を通過した生成ガスも混合ガスと同様にガスクロマトグラフィー9、10により組成分析される。

生成ガスの主成分はホルムアルデヒドであるが、ホルムアルデヒド量の5質量%程度のメタノールも共存するため、以下ではこれらを併せてメタノール/ホルムアルデヒドと表記する。

【0037】ここで、触媒の活性は、メタンの転化率、生成ガス中のメタノール/ホルムアルデヒド、炭酸ガス及び一酸化炭素の選択率を、以下の式により算出して評価した。

メタン転化率 = P / 導入メタンのモル数

生成物Xの選択率 = 生成物Xのモル数 / P

ただし、P : (メタノール/ホルムアルデヒド + CO + CO₂) の総モル数

X : メタノール/ホルムアルデヒド、CO又はCO₂のモル数

次に、水蒸気添加量がシリカ担持SMA触媒活性に及ぼす影響について、実施例3として説明する。

【0038】例3として説明する。

【0039】実施例3. 触媒活性の水蒸気添加量依存性調製例1において調製したシリカ2を用い、実施例1に従って27質量%のSMAを担持させた触媒(以下、「27質量% SMA/SiO₂」と略記する)を調製し、実施例2の方法により触媒活性を評価した。触媒の充填量は1.5g、メタン流量は1.8L/h、酸素流量は0.2L/h、反応温度を600、該反応温度までの昇温速度100/分とし、水蒸気添加量を0.5L/hから3.5L/hまで変化させて、メタン転化率と、メタノール/ホルムアルデヒド、CO及びCO₂の選択性を算出した。また、これらの値からメタノール/ホルムアルデヒドの収率も算出した。以上の結果を表2に示すとともに、図2に水蒸気量の関数として表した。

【0040】

【表2】

表2 水蒸気添加量の変化による触媒活性の変化

水蒸気添加量(L/h)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
反応ガス中の水蒸気分圧(%)	20	33	43	50	56	60	64
メタン転化率(%)	3.0	3.0	3.1	4.0	8.4	10.5	11.3
メタノール/ホルムアルデヒド選択率(%)	37.1	59.0	45.3	67.2	77.5	81.0	83.9
CO選択率(%)	24.2	20.3	22.5	12.4	4.7	9.1	7.8
CO ₂ 選択率(%)	38.7	20.7	32.2	20.3	17.8	9.9	9.0
メタノール/ホルムアルデヒド収率(%)	1.11	1.75	1.42	2.70	6.53	8.52	9.44

* 27質量% SMA/SiO₂、シリカ比表面積: 570m²/g

* メタン流量: 1.8L/h、酸素流量: 0.2L/h

* 反応温度: 600°C、昇温速度 100°C/min

この結果より、反応ガス中の水蒸気量が増加するとともに、メタン転化率及びメタノール/ホルムアルデヒドの選択率が増大し、メタノール/ホルムアルデヒドの収率が増加することが判明した。特に、水蒸気分圧が60%以上になるとメタン転化率が急激に上昇し、メタノール/ホルムアルデヒド選択率も80%を超え、メタンを効率的にメタノール/ホルムアルデヒドに変換していることが確認された。そして、メタノール/ホルムアルデヒド収率は8%を超え、この分野で収率の壁といわれた4%を遥かに凌駕していることも確認された。なお、生成物であるメタノール/ホルムアルデヒド中のメタノール生成量は、総ての水蒸気分圧下においてホルムアルデヒド生成量の5質量%以下であり、これは以下に示す各実施例においても同様であった。

【0041】このように、ホルムアルデヒド収率の向上にメタン/酸素混合ガスへの水蒸気の添加はきわめて効果的であり、特に水蒸気分圧が60%以上になるとその添加効果が著しく高くなることが判明した。そこで、触媒作用に対する水蒸気の役割を明らかにすべく、実施例4において水蒸気共存下におけるSMA触媒の構造について、赤外分光法により検討した。

【0042】実施例4：触媒作用に対する水蒸気の役割赤外分光法に用いた試料は実施例3で使用した27質量% SMA / SiO₂であり、これをKBr粉末で希釈し赤外分光用ペレット試料に成形した。次いで、これを加熱型赤外分光用セルに入れて測定した。なお、本実施例における昇温速度は100 /分とした。図3aにこのペレットを空気中で加熱したときの赤外吸収スペクトルの変化を示す。ここで、907 cm⁻¹と954 cm⁻¹に観測される2本の吸収ピークはSMAに固有のものである



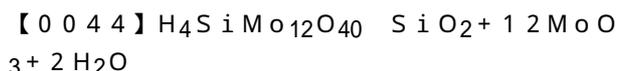
そして、再生されたSMAも加熱すると図3aの場合と同様に、400 から熱分解が始まり600 では完全に熱分解し、シリカと酸化モリブデンを生成する。

【0047】すなわち、実施例3のような水蒸気雰囲気下では、SMAの熱分解と再生とが平衡的に進行し、反応中はSMAが恒常的に存在する。言い換えると、水蒸気が共存すると反応中におけるSMAの分解が抑制されることになる。以上のことから、水蒸気の役割は反応中にSMAを再生し、SMA本来の触媒機能を発現させることにあると考えられる。次に、SMA担持量が及ぼす触媒活性に対する影響について実施例5において説明する。

【0048】実施例5：触媒活性のSMA担持量依存性

るが、400 以上に加熱するとこれらのピーク強度は減少し、新たに1000 cm⁻¹に1本の吸収ピークが観測される。これは酸化モリブデン(MoO₃)に特徴的な吸収ピークである。試料を600 まで加熱するとSMAに帰属される吸収ピークはほぼ消滅し、MoO₃に帰属される吸収ピークのみが観測される。

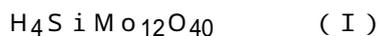
【0043】上述のように、SMAは耐熱性に乏しく、SMAを350 以上に加熱すると次式に従い容易に分解し、シリカと酸化モリブデンを生成する。



これに対し、本発明では、図3aの結果からSMAをシリカに担持することにより、その耐熱性が改善されることが示唆された。しかし、その場合であっても、600 で加熱するとシリカと酸化モリブデンにほぼ完全に熱分解する。

【0045】図3bに、完全に熱分解した試料を室温まで降温し、水蒸気雰囲気下に12時間放置した後、観測した吸収スペクトルを示す。ここでは、1000 cm⁻¹の吸収ピークは観測されず、907 cm⁻¹と954 cm⁻¹の吸収ピークが観測された。このことは、水蒸気処理によりSMAが次式に従い再生されたことを示唆している。なお、シリカ粉末と酸化モリブデン粉末を水中で混合・攪拌すると、少量のSMAが生成することは既に学術誌にも記載されており(J.M.Tatibouet, et al., J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1260(1988), C.R.Deltcheff, et al., J.Catal., 125, 292.(1990)など)、公知の事実である。

【0046】



実施例3により、水蒸気添加量が3.0~3.5 L/h (水蒸気分圧60~64%)のときにメタノール/ホルムアルデヒドの収率がきわめて高くなることが確認された。そこで、水蒸気添加量を3.5 L/hとし、実施例3と同様にメタン流量1.8 L/h、酸素流量0.2 L/h、反応温度600、該反応温度までの昇温速度100 /分の反応条件下でシリカ粉末2に担持するSMAの量を変えて実験を行い、SMA担持量の変化による触媒活性の変化を観測した。SMA担持量を6~36質量%の範囲で変化させ、その結果を表3及び図4に示す。

【0049】

【表3】

表3 SMA担持量の変化による触媒活性の変化

SMA担持量(質量%)	6	12	18	27	36
メタン転化率(%)	4.3	6.5	7.9	11.3	11.0
メタノール/ホルムアルデヒド選択率(%)	84.8	71.4	83.2	83.9	86.6
CO選択率(%)	2.6	12.9	3.6	7.8	4.8
CO ₂ 選択率(%)	12.6	15.7	13.2	9.0	8.5
メタノール/ホルムアルデヒド収率(%)	3.67	4.66	6.60	9.44	9.56

* シリカ比表面積: 570m²/g

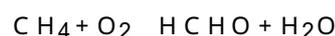
* メタン/酸素/水蒸気流量(L/h): 1.8/0.2/3.5

* 反応温度: 600°C, 昇温速度 100°C/min

【0050】この結果より、SMAの担持量を変えてもメタノール/ホルムアルデヒドの選択性は大きく変わることはないが、担持量が増えるとメタンの転化率が增大するため、メタノール/ホルムアルデヒドの収率が増加するということがわかった。特に、SMA担持量が18質量%を超えると10%程度のメタノール/ホルムアルデヒド収率が得られた。次に、メタン/酸素混合ガス中のメタン/酸素の組成比が触媒活性に及ぼす影響について、実施例6として説明する。

【0051】実施例6. 触媒活性のメタン/酸素の組成比依存性

メタンの部分酸化によるホルムアルデヒドの直接合成は、次の反応式により進行する。



したがって、化学量論的には反応に用いるメタン/酸素混合ガス中のメタン/酸素の組成比は1/1であることが望ましい。これまでに説明した実施例は、メタン/酸素の組成比をすべて9/1として行った実験である。そこで、27質量% SMA/SiO₂触媒1.5gを用い、水蒸気流量3.5L/h、反応温度600°C、該反応温度までの昇温速度100°C/minにおいて、メタン/酸素の組成を9/1~4/6の範囲で変えることにより触媒活性の評価を試みた。ただし、メタン/酸素混合ガスの流量は合計2.0L/hで一定とした。その結果を表4及び図5に示す。

【0052】

【表4】

表4 メタン/酸素組成比による触媒活性の変化

メタン/酸素体積比	9/1	7/3	6/4	4/6
メタン転化率(%)	11.3	13.9	19.7	12.2
メタノール/ホルムアルデヒド選択率(%)	83.9	88.1	87.6	84.1
CO選択率(%)	7.8	5.0	6.2	5.1
CO ₂ 選択率(%)	9.0	7.0	6.2	10.8
メタノール/ホルムアルデヒド収率(%)	9.44	12.25	17.25	10.22

* メタン/酸素合計: 2.0L/h

* 水蒸気流量: 3.5L/h(水蒸気分圧: 64%)

* SMA担持量: 27質量%

* 反応温度: 600°C, 昇温速度 100°C/min

【0053】メタン/酸素中の酸素を、9/1から増やすにつれてメタノール/ホルムアルデヒド収率も増大し、メタン/酸素比が6/4になるとメタノール/ホル

ムアルデヒド収率は17.25%まで増大した。この間、生成物中のメタノール/ホルムアルデヒド選択性はほとんど変化せず、85%以上を保っている。また、炭

酸ガスや一酸化炭素の選択性はいずれも10%以下であった。メタン/酸素比を4/6にするとメタンの転化率は減少し、同時に炭酸ガスの選択性が增大するため、メタノール/ホルムアルデヒドの収率は減少する。ただし、この場合であってもメタノール/ホルムアルデヒドの収率は10.22%ときわめて高かった。次に、シリカ担持SMA触媒の調製時に用いる担体用シリカの比表面積が触媒活性に及ぼす影響について、実施例7として説明する。

【0054】実施例7．触媒活性のシリカ比表面積依存性

SMA 1分子の大きさは直径 2.8×10^{-10} m程度であるので、1分子の断面積はほぼ、 6.0×10^{-20} m²程度になる。また、SMAの分子量は約1824であるから、27質量% SMA / SiO₂触媒ではシリカ1gに0.27gのSMA、すなわち、 0.9×10^{20} 個のSMA分子が担持されていることになる。 0.9×10^{20} 個のSMA分子は540m²の面積を占めることになる。これまでに使用してきたシリカ担体はシリカ粉末2であり、その比表面積は調製例1に示したよう

に570m²/gであった。以上の計算から、27質量% SMA / SiO₂触媒ではシリカ担体の表面全体をSMA分子が、ほぼ単分子層で覆っていることになる。これ以上の量のSMA分子を担持すると、SMA分子は2層、3層となってシリカ表面に存在することになる。実施例5の結果では、SMA担持量が27質量%以上になるとメタノール/ホルムアルデヒド収率はそれほど変化せずほぼ一定となっている。すなわち、シリカ表面全体を単分子層で覆うのに必要な量のSMAを担持すれば、そこで触媒活性はほぼ飽和に到達する、ということが示唆される。

【0055】本実施例では、調製例1で説明した比表面積の異なる3種類のシリカ粉末を用いて27質量% SMA / SiO₂触媒を、実施例1に従って調製し、その触媒活性を評価した。ここで、混合ガス中のメタン/酸素比を9/1とし、水蒸気流量3.5L/h、反応温度600、該反応温度までの昇温速度100 /分において反応を行った。その結果を表5及び図6に示す。

【0056】

【表5】

表5 シリカ比表面積による触媒活性の変化

SiO ₂ 比表面積(m ² /g)	390 (シリカ粉末1)	570 (シリカ粉末2)	740 (シリカ粉末3)
メタン転化率	6.4	11.3	12.1
メタノール/ホルムアルデヒド 選択率(%)	73.0	83.9	85.3
CO選択率(%)	7.4	7.8	6.3
CO ₂ 選択率(%)	19.6	9.0	8.3
メタノール/ホルムアルデヒド 収率(%)	4.69	9.44	10.36

* 27質量%SMA/SiO₂

* メタン/酸素/水蒸気流量(L/h):1.8/0.2/3.5

* 反応温度:600°C, 昇温速度100°C/min

【0057】この結果より、比表面積の最も少ないシリカ粉末1ではメタンの転化率が低く、また、メタノール/ホルムアルデヒドの選択性も低いため、メタノール/ホルムアルデヒドの収率も他の触媒に比べて著しく小さな値となっている。シリカ粉末1を用いた触媒ではSMAがシリカ表面に凝集していると考えられ、このことからSMAの凝集はメタンの部分酸化には好ましくない、といえる。上記実施例では反応を600で行ってきたが、次に、反応温度が触媒活性に及ぼす影響について、実施例8として説明する。

【0058】実施例8．触媒活性の反応温度依存性
本実施例では、反応温度550~650（昇温速度100 /分）の範囲において、触媒としてシリカ粉末2を用いて調製した27質量%のSMA / SiO₂触媒1.5gを使用し、実施例7と同様の反応条件下で反応温度による触媒活性の評価を行った。その結果を表6及び図7に示す。

【0059】

【表6】

表6 反応温度による触媒活性の変化

反応温度(°C)	550	580	600	620	650
メタン転化率	2.7	8.6	11.3	11.5	11.8
メタノール/ホルムアルデヒド選択率(%)	77.4	84.1	83.9	79.4	39.2
CO選択率(%)	16.8	10.5	7.8	7.5	21.3
CO ₂ 選択率(%)	5.8	5.4	9.0	13.1	39.5
メタノール/ホルムアルデヒド収率(%)	2.09	7.23	9.44	9.13	4.62

* 27質量%SMA/SiO₂、シリカ比表面積:570m²/g

* メタン/酸素/水蒸気流量(L/h):1.8/0.2/3.5

* 昇温速度 100°C/min

【0060】これにより、反応温度550~650の範囲において本発明に係るホルムアルデヒドの合成反応は好適に進行することがわかった。特に、反応温度が580~620の範囲においてメタン転化率、メタノール/ホルムアルデヒド選択率はともに高く、高効率でメタノール/ホルムアルデヒドを得ることができた。次に、触媒の耐久性について、実施例9として説明する。

【0061】実施例9.シリカ担持SMA触媒の耐久性
本実施例においては、27質量%SMA/SiO₂触媒1.5gを用いて耐久試験を行った。表7および図8

は、メタン流量1.8L/h、酸素流量0.2L/h、水蒸気流量3.5L/hの条件の下、反応温度600で85時間におよぶ耐久試験を行った結果を示す。また、表8および図9は、メタン流量1.2L/h、酸素流量0.8L/h、水蒸気流量3.5L/hの条件の下、反応温度600で330時間におよぶ耐久試験を行った結果を示す。いずれも反応温度までの昇温速度は100/分である。

【0062】

【表7】

表7 27質量%SMA/SiO₂触媒による耐久試験

反応時間(h)	1	17	33	49	61	85
メタン転化率(%)	11.3	9.3	9.9	9.5	8.9	9.8
メタノール/ホルムアルデヒド選択率(%)	83.5	83.2	84.6	82.1	87.6	85.2
メタノール/ホルムアルデヒド収率(%)	9.44	7.52	8.36	7.77	7.17	8.39

* 27質量%SMA/SiO₂、シリカ比表面積:570m²/g

* メタン/酸素/水蒸気流量(L/h):1.8/0.2/3.5

* 反応温度:600°C, 昇温速度 100°C/min

【0063】

【表8】

表8 27質量%SMA/SiO₂触媒による耐久試験

反応時間(h)	1	43.2	100.4	193.3	250.0	330.0
メタン転化率(%)	25.2	20.0	20.1	20.5	19.6	24.5
メタノール/ホルムアルデヒド選択率(%)	80.5	93.1	86.5	91.1	90.8	85.1
メタノール/ホルムアルデヒド収率(%)	20.28	18.58	17.41	18.67	17.77	20.87
物質収支(%)	109.5	91.0	110.3	98.9	103.6	104.3

* 27質量%SMA/SiO₂、シリカ比表面積:570m²/g

* メタン/酸素/水蒸気流量(L/h):1.2/0.8/3.5

* 反応温度:600°C, 昇温速度 100°C/min

【0064】この結果より、本触媒は330時間にわたってメタノール/ホルムアルデヒド収率を安定的に維持することが確認された。SMAは水溶性であるが、水蒸気雰囲気下においても触媒層から溶出することなくシリ

カ細孔内に保持され、耐久性にも優れていることがわかった。なお、表8にはまた、炭素に関する物質収支が示してある。炭素の物質収支は次式により求めた。

【数1】

$$\text{炭素の物質収支} = \frac{\text{未反応メタン} + \text{メタノール} + \text{ホルムアルデヒド} + \text{CO} + \text{CO}_2}{\text{反応に供給した全メタン量}} \times 100$$

【0065】物質収支の値は90~110の範囲にあり、分析は適正に行われていることを示している。

【0066】上記いずれの実施例においても反応温度までの昇温速度は毎分100として行ってきたが、次に、昇温速度が触媒活性に及ぼす影響について、実施例10および11として説明する。

実施例10. 昇温速度と触媒の分解抑制効果との関係
内径10mmの石英製反応管に1.5gの27質量%SMA/SiO₂触媒を充填し、ここにメタン/酸素混合ガス(メタン/酸素体積比=6/4)を2.0L/hで、また水蒸気を3.0L/hで導入した。触媒層の温度を毎分40、60および100の速度で600まで昇温し、600で15分間保持したあと室温まで急冷した。急冷過程で触媒層温度が300になった時点で水蒸気の供給を停止した。室温まで冷却した触媒を反応管から取り出し、X線回折によりSMA/SiO₂触媒の分解の様子を観察した。

【0067】図10に各速度で600まで昇温したあとのSMA/SiO₂触媒のX線回折パターンを示した。図中の矢印は酸化モリブデンに特徴的な回折ピークであることを示している。これより、毎分40および60と比較的ゆっくり昇温した触媒ではSMAが分解し、酸化モリブデンの大きな結晶粒子を生成していることが判明した。一方、毎分100と急激に昇温したS

MA触媒では酸化モリブデンの生成が少なく、ほとんどのSMA触媒がそのままの形で存在していることを示唆している。また、図中に*印で示した回折ピークは -モリブデン(MoO₃・H₂O)に帰属されるピークであり、SMA触媒を600から室温まで冷却する過程でSMAの分解により生成したものである。

【0068】以上の結果から、昇温過程でシリカ担持SMA触媒の分解を抑制するためには反応温度に至るまでの昇温速度を速くすることが必要であり、好ましくは少なくとも100/分程度の昇温速度が所望される。

【0069】実施例11. 触媒活性の昇温速度依存性
内径10mmのステンレス製反応管に1.5gの27質量%SMA/SiO₂触媒を充填し、ここにメタン/酸素混合ガス(メタン/酸素体積比=6/4)を2.0L/hで、また水蒸気を3.0L/hで導入した。触媒層の温度を毎分40、60および100の速度で600まで昇温し、そのままメタンの部分酸化反応を開始した。反応生成物はホルムアルデヒド、炭酸ガスおよび一酸化炭素であり、これらの定量分析はガスクロを用い、実施例2の方法により触媒活性を評価した。結果を表9および図11に示した。

【0070】

【表9】

表9 各種昇温速度による触媒活性

a) 毎分40°Cで昇温した場合

反応時間(分)	60	300	840	1350	1680	2640
メタン転化率(%)	2.6	2.6	2.4	0.9	0.9	0.5
ホルムアルデヒド選択率(%)	48.1	48.1	44.3	47.4	50.5	46.9
炭酸ガス選択率(%)	36.5	36.5	39.2	49.4	45.0	48.1
一酸化炭素選択率(%)	15.4	15.4	16.5	3.2	4.5	5.1
ホルムアルデヒド収率(%)	1.24	1.24	1.06	0.41	0.47	0.24

b) 毎分60°Cで昇温した場合

反応時間(分)	280	400	610	1150	1710
メタン転化率(%)	8.9	8.8	5.4	2.9	2.4
ホルムアルデヒド選択率(%)	86.0	77.7	81.3	79.8	69.6
炭酸ガス選択率(%)	9.9	20.6	16.0	17.9	26.3
一酸化炭素選択率(%)	4.2	1.7	2.7	2.2	4.2
ホルムアルデヒド収率(%)	7.64	6.86	4.41	4.28	1.70

c) 毎分100°Cで昇温した場合

反応時間(時間)	1	43	100	193	250	330
メタン転化率(%)	25.2	20.0	20.1	20.5	19.6	24.5
ホルムアルデヒド選択率(%)	80.5	93.1	86.5	91.1	90.8	85.1
炭酸ガス選択率(%)	8.0	2.0	6.8	4.5	4.6	9.2
一酸化炭素選択率(%)	11.5	4.9	6.7	4.4	4.6	5.7
ホルムアルデヒド収率(%)	20.3	18.6	17.4	18.7	17.8	20.9

【0071】表9および図11から毎分40 および60 で昇温したSMA/SiO₂触媒は、毎分100 で昇温した触媒に比べてメタンの転化率が著しく低下している。これは本反応の活性種がSMAであるので、毎分40 および60 で昇温した触媒ではSMAが分解していることを示唆している。また、反応生成物の分布を見ると、毎分40 および60 で昇温した触媒では炭酸ガスの割合が多くなっている。本反応をシリカ担持モリブデン触媒を用いて行うと炭酸ガスの生成量が多くなることから、毎分40 および60 で昇温した触媒ではSMAが分解し、酸化モリブデンが生成していることを意味している。これらの結果、触媒を反応温度までゆっくり昇温した場合はSMAが酸化モリブデンに分解し、シリカ担持酸化モリブデン触媒を用いた場合と同様の反応結果になることが判明した。

【0072】一方、SMA/SiO₂触媒を毎分100 で昇温した場合は350時間にわたって高活性を維持し、メタン転化率が約20%、ホルムアルデヒド選択率は約85%であった。また、炭酸ガスの生成は少なく生成物中の7%程度であった。このことは、シリカ担持SMA触媒を毎分100 という高速度で昇温すると、昇温過程においてもSMAは分解せず(分解して酸化モリ

ブデンを生成しても、すぐにSMAを再生する)、本反応の活性種としての役割を果たしている、ということを示唆している。

【0073】これは実施例9の結論を支持するものであり、シリカ担持SMA触媒を毎分100あるいはそれ以上の高速度で昇温すると、昇温過程におけるSMA触媒の分解を抑制することができることが判明した。

【0074】

【発明の効果】以上のように、本発明によればメタンから15%を超える収率でホルムアルデヒドを直接合成できるため、従来のエネルギー多消費型プロセスからの脱却を示唆するものであり、化学工業の省エネルギー化に多大の貢献が期待されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】シリカ担持12モリブド珪酸触媒の活性評価に用いた活性評価反応装置の概略説明図。

【図2】触媒活性に及ぼす水蒸気供給量依存性を示すグラフ。

【図3】27重量% SMA/SiO₂触媒の熱分解挙動を観測した赤外スペクトルを示す図。

【図4】触媒活性に及ぼすSMA担持量依存性を示すグラフ。

【図5】 触媒活性に及ぼすメタン/酸素比依存性を示すグラフ。

【図6】 触媒活性に及ぼす担体用シリカの比表面積依存性を示すグラフ。

【図7】 触媒活性に及ぼす反応温度依存性を示すグラフ。

【図8】 触媒の耐久性を示すグラフ(メタン/酸素比は9/1)。

【図9】 触媒の耐久性を示すグラフ(メタン/酸素比は6/4)。

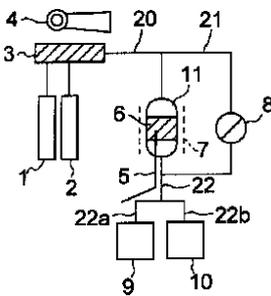
【図10】 種々の昇温速度で600℃まで加熱した触媒のX線回折パターンを示す図。

【図11】 触媒活性に及ぼす昇温速度依存性を示すグラフ。

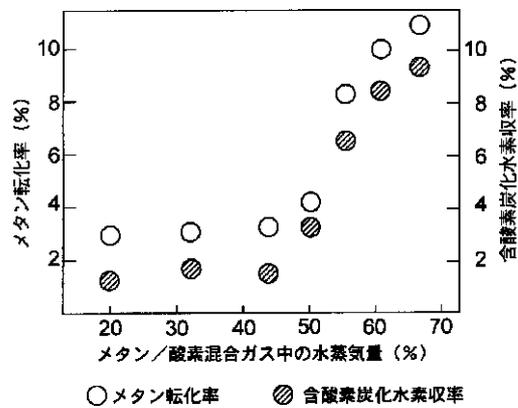
【符号の説明】

1...メタンポンベ、2...酸素ポンベ、3...ガス混合器、4...水供給器、5...熱伝対、6...触媒層、7...ヒーター、8...ポンベ、9,10...ガスクロマトグラフィー、11...反応管、20,21,22,22a,22b...配管

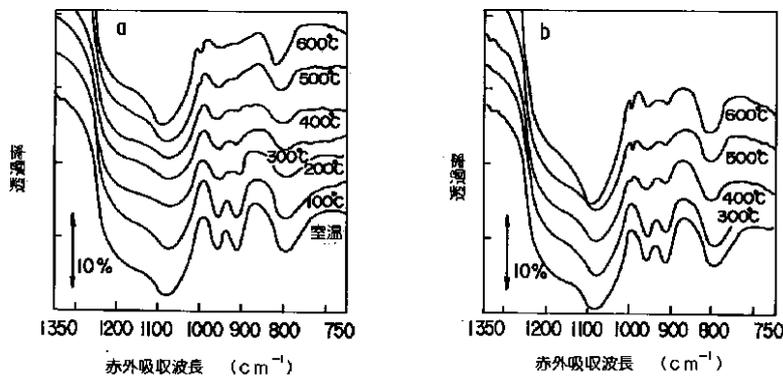
【図1】



【図2】

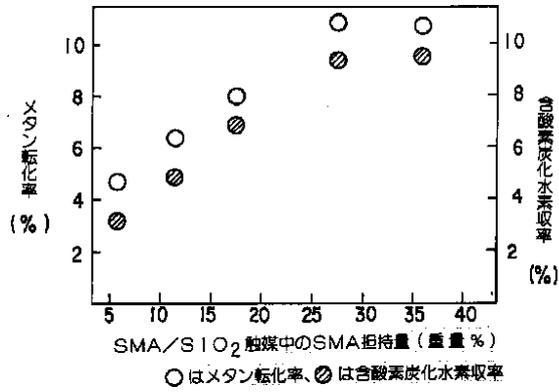


【図3】

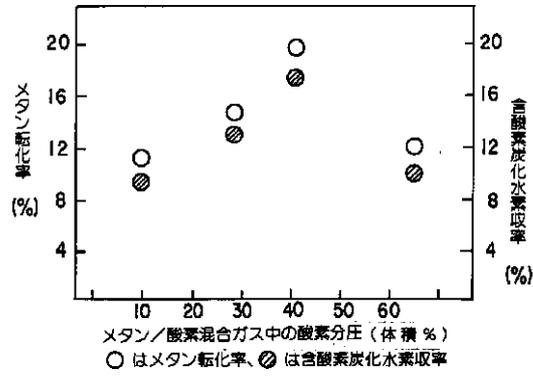


a: 空気中での熱分解; b: 空気中600℃で熱分解後水蒸気処理をし、再度熱分解

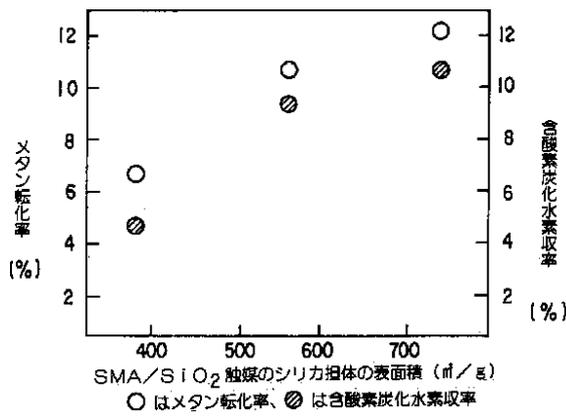
【図4】



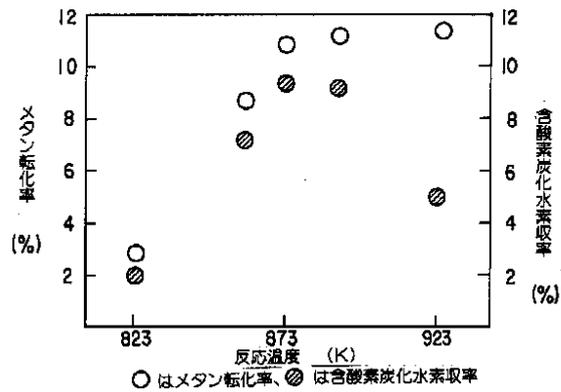
【図5】



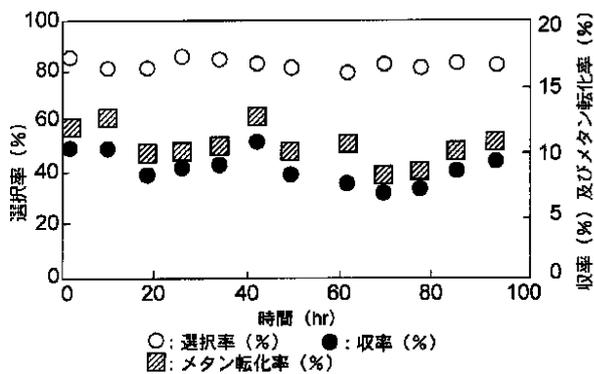
【図6】



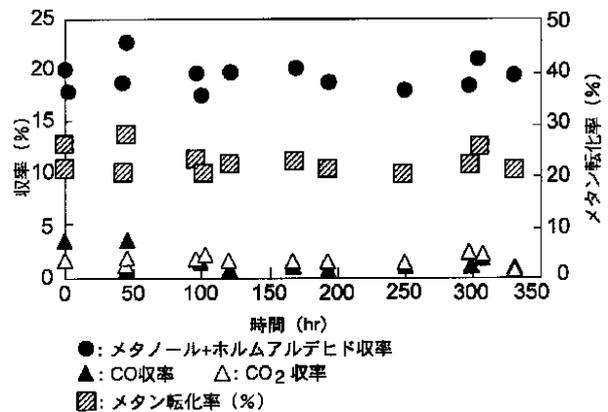
【図7】



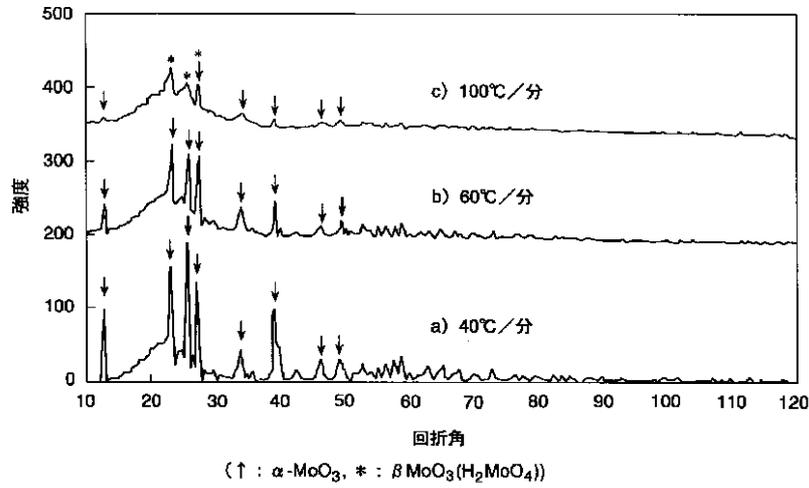
【図8】



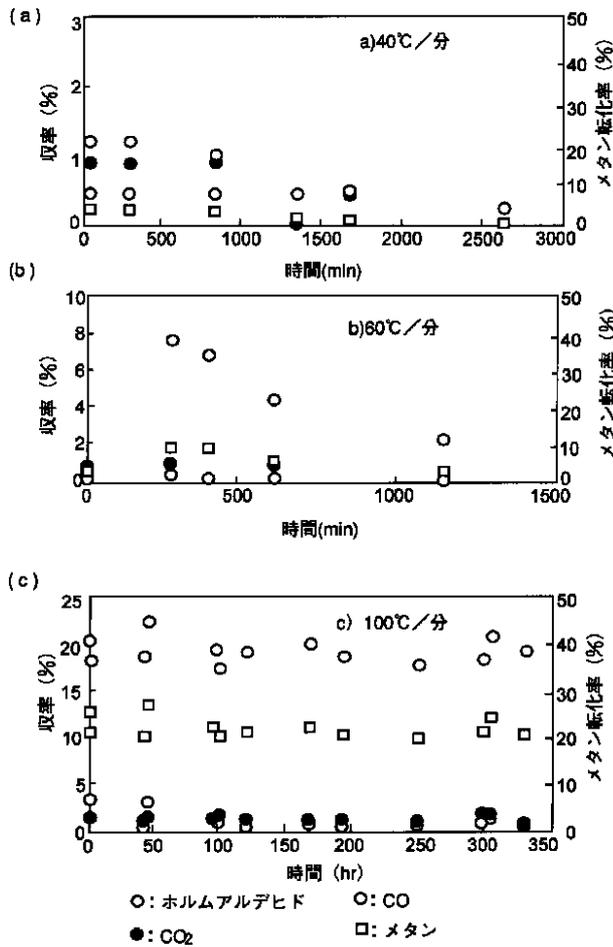
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 清文
静岡県浜松市城北2 - 15 - 22 サンプラザ
城北202号

(72)発明者 木戸 亜矢子
静岡県富士市天間1563 - 3