



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0022529
(43) 공개일자 2008년03월11일

(51) Int. Cl.

B01D 35/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0090397

(22) 출원일자 2007년09월06일

심사청구일자 2007년09월06일

(30) 우선권주장

1020060085768 2006년09월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

구윤모

인천 남구 용현동 253

이상현

인천 남구 용현동 253

하성호

인천 남구 용현동 253

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 이용된 자성이온성 액체의 분리방법

(57) 요약

본 발명은 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 이용된 자성 이온성 액체의 분리방법에 관한 것이다. 특히, 자석을 이용하여 반응 매질에 포함되어 있는 자성 이온성 액체를 분리하는 방법에 대한 것이다.

본 발명에 따르면, 자성 이온성 액체는 자장에 강한 반응을 보일 뿐 아니라, 비활성 및 열적 안정성 등의 이온성 액체의 일반적인 성질도 함께 가지고 있다. 따라서 그들은 유기용매를 대체할 청정 용매(green solvent)로 사용될 수 있고 반응시스템에서 사용된 후 자석 및 물리적 방법을 동시에 이용하여 에너지 효율적으로 분리할 수 있는 공정을 제공함으로써 고가인 이온성 액체의 활용성을 크게 향상시킬 것으로 기대된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 사용된 자성 이온성 액체를 자석을 이용하여 분리하는 자성 이온성 액체의 분리방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이상계는 상호 용해되지 않는 자성 이온성 액체, 및 유기용매 또는 물이 형성하는 액-액 평형에 이용되는 것인 자성 이온성 액체의 분리방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 첨가제로 사용된 자성 이온성 액체는 공용매, 보조용매, 또는 첨가제로 포함되어 반응 매질에 존재하는 것임을 특징으로 하는 자성 이온성 액체의 분리방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 자성 이온성 액체는 음이온으로는 Fe 이온을 포함하고, 양이온으로는 디알킬이미다졸륨(dialkylimidazolium), 알킬피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 및 4급 포스포늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 것임을 특징으로 하는 자성 이온성 액체의 분리방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 자성 이온성 액체의 농도는 10 부피% 이상인 것을 특징으로 하는 자성 이온성 액체의 분리방법.

청구항 6

반응 매질에 첨가제로 사용된 자성 이온성 액체를 분리하기 위하여 자석 및 물리적 방법을 동시에 이용하여 자성 이온성 액체를 분리하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 물리적인 방법은 초원심분리, 여과 또는 흡수, 담체를 이용한 흡착과 탈착, 또는 이들의 조합에 의한 것임을 특징으로 하는 자성 이온성 액체 분리방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 이용된 자성 이온성 액체의 분리방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 화학 및 석유화학 공정에서 광범위하게 사용되고 있는 휘발성 유기화합물 (volatile organic compounds; VOCs) 이 대기오염의 주원인으로 밝혀짐에 따라 전세계적으로 이들 물질의 사용에 대한 규제가 점차 강화되고 있다. 현재 VOCs 문제를 해결할 수 있는 방안으로서 휘발성 유기화합물을 대체할 수 있는 차세대 청정 용매(green solvent)로 물, 불소화합물, 및 초임계 이산화탄소를 사용하는 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

<3> 그러나, 물을 용매로 사용하는 경우 수용성 촉매의 개발이 선행되어야 하며 물에 대한 유기기질의 용해도가 매우 낮아 반응속도가 현저히 저하되는 문제가 있다. 불소화 용매(perfluorinated solvents) 또한 친환경적인 반응 매체로 여러 가지 이상성(biphasic) 반응에 응용되고 있지만 촉매를 불소화 용매에 용해시키기 위해 리간드의 개조가 필요하며, 높은 반응온도에서는 독성이 있는 여러 가지 불소 화합물이 부생되는 단점이 있다. 이에 반해, 초임계 이산화탄소(sc-CO₂)는 그 독특한 특성으로 인해 추출, 세정 및 반응 용매로 다양하게 이용되

고 있으나 고압 (73.8 기압)이 필요하기 때문에 장치비용이 많이 드는 단점이 있다.

<4>

<5> 가장 이상적인 청정 용매는 독성 및 휘발성이 없고, 화학적/물리적으로 안정해야하며 광범위한 물질에 대한 용해도가 크고 분리 및 재사용이 용이해야 할 것이다. 이와 같은 관점에서 볼 때 최근 크게 부각되고 있는 이온성 액체(Ionic Liquids; ILs)가 이러한 조건에 가장 부합되는 청정 용매라고 할 수 있을 것이다.

<6> 소금과 같이 금속 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 염 또는 염 화합물이 통상적으로 800 ℃ 이상의 고온에서 녹는 것과는 달리, 100 ℃ 이하의 온도에서 용점이 형성되어 있는 염이나 염 화합물을 이온성 액체라고 하며, 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquids; RTILs)라고 한다. 이러한 이온성 액체는 유기 양이온과 음이온으로 구성되어 있는 유기 염이며, 그 양이온으로는 디알킬이미다졸륨(dialkylimidazolium), 알킬피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 및 4급 포스포늄 등이 있고, 음이온으로는 NO_3^- , BF_4^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , AcO^- , PF_6^- , TfO^- (trifluoromethanesulfonate, CF_3SO_3^-), Tf_2N^- (trifluoromethanesulfonylamide, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ (L-lactate), 및 SbF_6^- 등이 있다.

<7> 상온 이온성 액체(RTILs)는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온전도도를 지니고 있을 뿐만 아니라 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있어 잠재성 있는 청정 용매(green solvents)로서의 가치가 높다. 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있다. 녹는점, 점도, 밀도, 소수성도, 극성도 등과 같은 이온성 액체의 화학적, 물리적 성질은 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온의 구조를 변화시킴으로써 조절이 가능하기 때문에 사용 목적에 부합하는 이온성 액체를 용이하게 합성할 수 있어 이온성 액체를 흔히 디자이너 용매 (designer solvent)라고 한다.

<8>

<9> 이온성 액체는 생체촉매의 반응, 분리, 생물공학의 효소 고정화 (immobilization) 기술을 위한 이상적인 용매의 역할을 할 수 있다. 에르벨딩거가 최초로 효소 반응 매질로서 무수 이온성 액체의 이용을 설명한 이후 (Erbeldinger et al., *Biotechnol. Prog.* 16(6): 1129-1131, 2000), 이온성 액체를 포함하는 트랜스에스테르화 반응 (Kim et al., *Org. Lett.*, 3(10): 1507-1509, 2001; Park et al., *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 10, 99-102, 2005), 합성 (Erbeldinger et al., *Biotechnol. Prog.* 16(6): 1129-1131, 2000), 변환 (Cull et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 69(2): 227-233, 2000), 알코올 분해(alcoholysis)반응, 암모니아 분해(ammonolysis)반응, 가수분해(hydrolysis)반응 (Lau et al., *Org. Lett.*, 2(26): 4189, 2000) 분해 (Schofer et al., *Chem. Commun.*, (5): 425-426, 2001), 산화, 환원, 탈라세미화 등에서 생체촉매 반응의 많은 보고가 이루어지고 있다.

<10> 그러나, 이온성 액체가 이러한 장점을 가짐에도 불구하고 그 낮은 가격경쟁력으로 인해 산업화에 대한 큰 문제점을 안고 있다. 따라서, 액-액 평형계 형성을 위한 용매 또는 다양한 반응 시스템에서 이온성 액체가 첨가제로 사용될 경우, 반응용매에 용해되어 있는 고가의 이온성 액체를 반응 시스템 후 분리하여 재사용하기 위한 공정의 개발이 시급하다. 종래 이온성 액체의 분리 방법으로는 반응 매질인 물이나 유기용매를 증발시키는 방법이 거의 유일하게 보고되어 있으며, 이 공정을 위해서는 많은 에너지가 필요하고, 또 다른 환경 오염 문제도 발생한다는 단점을 갖는다.

<11> 이에, 본 발명자들은 철 이온을 포함하는 이온성 액체가 자성을 가짐에 착안하여, 자석을 이용한 간단한 방법으로 고가의 이온성 액체를 재사용하기 위한 분리 방법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 본 발명은 이상계의 형성이나 반응 매질의 첨가제로 이용된 자성 이온성 액체를 자석의 이용과 다양한 물리적 방법의 결합으로 비용- 및 에너지-효율적으로 분리·회수할 수 있는 공정을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

<13> 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 사용된 자성 이온성 액체를

자석 및 물리적 방법을 이용하여 분리하는 자성 이온성 액체의 분리방법을 제공한다.

효 과

<14> 본 발명에 따른 자성 이온성 액체는 자장에 강한 반응을 보일 뿐 아니라, 비활성과 열적 안정성을 갖는 이온성 액체의 일반적인 성질도 가지고 있다. 따라서 그들은 유기용매를 대체한 청정 용매(green solvent)로 사용될 수 있고 반응시스템에서 사용된 후 자석 및 물리적 방법을 동시에 이용하여 분리 및 재사용할 수 있는 공정을 제공함으로써 고가인 이온성 액체의 활용성을 크게 향상시킬 것으로 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<16> 본 발명은 반응 매질에 첨가제 등으로 사용된 자성 이온성 액체를 자석을 이용하여 분리하는 방법을 포함한다.

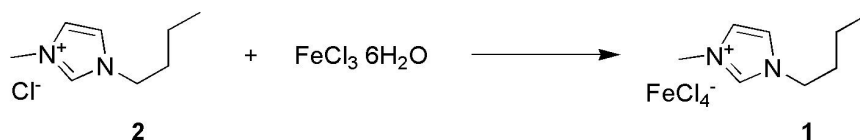
<17> 구체적으로, 본 발명은 공용매, 보조용매, 또는 첨가제로 첨가 사용된 자성 이온성 액체가 반응 매질에 존재하며, 자성 이온성 액체, 및 유기용매 또는 물의 액-액 평형 이상계(biphasic syetem)를 형성한 혼합물로부터 상기 자성 이온성 액체를 자석을 이용하여 분리하는 공정을 포함한다.

<18> 자성 이온성 액체는 이온성 액체의 특성뿐 아니라, 자성물질로서의 특징을 나타내고 있는 물질로서, 이는 이온성 액체가 이용될 수 있는 모든 공정에 사용될 수 있다. 특히, 이온성 액체를 첨가제 또는 보조용매로 이용하는 다양한 공정에 이용될 수 있고, 이러한 공정이 완료된 후 이온성 액체의 재사용을 위해 자성을 이용하여 쉽게 분리할 수 있다. 본 발명은 물과 에탄올의 공비혼합물 파괴(azeotrope breaking)공정에 이용된 이후 혼합물의 성분들로부터 분리하기 위한 이온성 액체의 회수를 위해서 매우 효율적이다.

<19> 상기 자성 이온성 액체는 음이온 부분에 Fe 이온을 포함하고, 양이온으로는 디알킬이미다졸륨(dialkylimidazolium), 알킬피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 및 4급 포스포늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 화합물일 수 있다. 음이온으로는 자기적 행동을 함이 알려져 있는 Fe 이온을 포함하는 이온성 액체들과, 양이온으로는 디알킬이미다졸륨(dialkylimidazolium), 알킬피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 또는 4급 포스포늄물 등을 사용하여 이들을 다양하게 변화시켜 합성될 수 있다. 이러한 자성 이온성 액체로는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Bmim]FeCl₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Emim]FeCl₄), 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Omim]FeCl₄), 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Hmim]FeCl₄), 1-페닐프로필-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Pmim]FeCl₄), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 테트라클로로퍼레이트([Bmpyr]FeCl₄), 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Bzmim]FeCl₄), 1-부틸-2,3-다이메틸-이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Edmim]FeCl₄) 등을 들 수 있다.

<20> 이들 중, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Bmim]FeCl₄)는 하기 반응식에 나타난 바와 같이 간단한 합성과정을 통해 합성될 수 있다. 이를 개략적으로 살펴보면 다음과 같다.

반응식 1



<21>

<22> 출발물질인 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드([Bmim]Cl) 화합물(2)을 아이론(III) 클로라이드 화합물(FeCl₃ · 6H₂O)과 같은 당량으로 반응시켜 자성 이온성 액체 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로퍼레이트([Bmim]FeCl₄)를 얻을 수 있다.

<23> 상기 반응식에 따라 합성된 자성 이온성 액체([Bmim]FeCl₄)는 유기 양이온과 음이온의 결합으로 이뤄진 이온성 액체로 상온에서는 어두운 갈색의 액체 상태로 존재하며, 이온성 액체가 갖는 우수한 열 안정성, 비휘발성, 비폭발성, 및 높은 이온 전도율 등의 일반적인 성질과 강한 자기적 성질을 모두 갖는 자성 이온성 액체이다.

- <24> 본 발명에 따라, 자성 이온성 액체의 자기적 감응을 확인하기 위해 수행한 실험을 통해, 0.5 T 내지 1.5 T 범위의 강한 자장을 걸었을 때, 10 부피% 이상, 구체적으로는 10 부피% 내지 100 부피% 범위로 혼합된 혼합물에서 자성 이온성 액체의 농도가 짙은 부분이 전자석 쪽으로 끌려 이동하고 그 상층 표면 또한 위쪽으로 오목해짐을 확인할 수 있었다. 이것은 혼합물로부터 자성 이온성 액체를 강한 자장을 이용하여 성공적으로 분리해 낼 수 있음을 의미한다. 이러한 분리현상은 자장의 세기가 증가할수록 더 우수하므로, 가해주는 자장의 범위는 상기 범위에 제한되지 않는다.
- <25> 또한, 자성 이온성 액체의 큰 분자량과 밀도 및 전도성과 같은 성질을 이용하여 초원심 분리, 여과 또는 흡수, 담체를 이용한 흡착 및 탈착의 방법을 자석의 이용과 함께 적용하면 자성 이온성 액체의 분리효과를 더욱 증가시킬 수 있다. 초원심 분리는 큰 분자량을 이용하여 서로 용해하지 않는 비중이 다른 액체상태를 분리하는 방법이고, 여과는 유동성이 있는 고-액 혼합물을 다공성 여과막을 지나게 하여 분리하는 방법이고, 흡수는 전도성을 이용하여 용질이 두 상의 경계면을 지나 1개의 상으로부터 다른 상으로 이동하게 하여 분리하는 방법이고, 담체를 이용한 흡착은 고분자 레진이나 활성 탄소, 탄소 나노입자 등을 이용하여 이온성 액체를 선택적으로 흡착하고 온도, 및 농도 등의 변화로 탈착을 유도하는 방법이다.
- <26> 이하, 본 발명을 실시예 및 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예 및 도면들은 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공되는 것으로 본 발명의 내용이 하기 도면의 일 실시예에 제한되거나 한정되지 않은 것은 물론이다.
- <27> <제조예 1> 순수한 자성 이온성 액체의 제조
- <28> 출발물질인 1.46 g의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드([Bmim]Cl - C-TRI, 한국)와 2.31 g의 아이론(III) 클로라이드($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 시그마, 미국)를 같은 당량으로 혼합하여 어두운 갈색의 액체인 [Bmim]FeCl₄를 얻을 수 있다.
- <29> <제조예 2> 자성 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조
- <30> 제조예 1에 따라 합성한 [Bmim]FeCl₄를 10 부피%, 20 부피%, 및 50 부피%에 해당하는 양의 물과 혼합하여 자성 이온성 액체 및 물의 혼합물을 제조한다.
- <31> <실험예 1> 이온성 액체의 자석에 대한 감응 실험
- <32> 자기적 성질을 갖는 이온성 액체가 외부 자장에서 반응하는 것을 관찰하기 위해 제조예 1에 따른 순수한 [Bmim]FeCl₄를 자석의 두 극 사이에 놓고 자장의 세기를 조절할 수 있는 전자석을 이용하여 실험을 수행하였다. 전자석의 세기를 0.5, 1, 및 1.5 테슬라(Tesla; T)로 달리하여 이온성 액체에 자장을 가했고, 각 실험에 대한 변화를 촬영하여 나타내었다.
- <33> <실험예 2> [Bmim]FeCl₄의 분리 실험
- <34> 제조예 2에 따라 반응 매질인 물과 혼합되어 있는 이온성 액체로부터 순수한 이온성 액체만을 분리하기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였다. 10 부피%, 20 부피%, 및 50 부피%로 물과 혼합되어 있는 [Bmim]FeCl₄ 혼합물에 1 T의 자장을 가한 것을 제외하고 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- <35> <실험예 3> [Bmim]FeCl₄의 자장에 따른 농도 변화
- <36> 제조예 2에 따라 반응 매질인 물과 혼합되어 있는 이온성 액체의 자장에서의 농도 변화를 분석하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다. 20 부피%로 물과 혼합되어 있는 [Bmim]FeCl₄ 혼합물에 자장을 가하면서 도 3과 같은 방법으로 전자석으로부터의 거리변화에 따른 [Bmim]⁺ 농도변화를 분광광도계(211nm)로 분석하여 도 4에 나타내었다.
- <37> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자장의 증가에 대한 순수한 [Bmim]FeCl₄의 반응을 나타내는 사진이다. 도 1을 참조하면, 자장의 증가에 따른 순수한 [Bmim]FeCl₄ 화합물의 외부자장에 대한 반응을 보여준다. 순수한 [Bmim]FeCl₄는 0.5 T의 자장에서보다 1 T의 자장에서 크게 끌리고 그 상층 표면도 위로 오목하게 변하고 있다. 또한, 1.5 T의 자장에서는 더욱 크게 일그러지며 자장에 감응함을 확인할 수 있다.

- <38> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자장에 대한 [Bmim]FeCl₄와 물 혼합물의 반응을 나타내는 사진이다. 도 2를 참조하면, 20 부피%의 [Bmim]FeCl₄는 물과 완전히 섞일 수 있다. 하지만, 20 부피%보다 낮은 [Bmim]FeCl₄를 포함하여 같은 상을 이루는 혼합물은 1 T의 자장에서 쉽게 분리할 수는 없지만 그 표면은 변하며 자장에 감응함을 보여준다. 50 부피%의 [Bmim]FeCl₄와 물 혼합물은 두 가지 상을 형성하여 자장을 가하기 전에는 혼합물 상층 표면이 평평하다가 자장을 가하게 되면, 혼합물 중 [Bmim]FeCl₄의 농도가 짙은 부분이 전자석 쪽으로 끌려 이동하고 그 상층 표면 또한 위쪽으로 오목해짐을 확인할 수 있다. 혼합물 중 [Bmim]FeCl₄의 함량이 증가함에 따라 혼합물의 상층 표면 또한 크게 일그러진다.
- <39> 이것은 두 가지 상으로 존재하는 이온성 액체와 물의 혼합물이 0.5 T 내지 2 T 범위의 강한 자장을 걸었을 때, 성공적으로 분리할 수 있음을 의미한다.
- <40> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성 이온성 액체 및 물 혼합물에 외부 자장을 가한 경우 자성 이온성 액체의 농도 변화를 나타내는 도식이다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 전자석과 가까운 부분에서 [Bmim]⁺의 농도는 먼 부분에서의 농도보다 높게 분포하고 있으며, 이는 물에서 해리되지 않은 [Bmim]FeCl₄ 형태의 이온성 액체가 자장에 의해서 끌려갔다는 것을 나타낸다. 또한, 전체적인 농도분포의 합이 자장을 가하지 않았을 때의 수치와 유사하고, 이것은 [Bmim]FeCl₄의 자장에 의해 거동한 것을 나타낸다. 한편, 자장의 세기에 따른 농도변화는 1T 당 0.2%로 조절 가능하여, 상업적으로 생산 가능한 초전도자석(superconducting magnet)으로 7T 정도의 자장을 걸어준다면 1T 당 1.4%의 농도변화를 유도할 수 있고, 이는 [Bmim]FeCl₄의 물에서의 용해도가 22.2% (25℃에서)이므로, 7T의 자장을 이용하면 20 부피%로 녹아있는 [Bmim]FeCl₄의 물로부터 상분리 현상을 시각적으로 인지할 수 있다는 계산이 나온다.
- <41> 이러한 결과는 [Bmim]FeCl₄이 물에 용해되어 있는 경우에도, 자장을 이용하여 [Bmim]FeCl₄를 분리할 수 있다는 것을 의미하며, 자장을 이용한 방법과 다른 물리적인 방법과의 결합은 분리 효율을 높일 수 있음을 의미한다.

도면의 간단한 설명

- <42> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 순수한 자성 이온성 액체(예:[Bmim]FeCl₄)에 외부자장을 적용시킨 경우 자성 이온성 액체의 감응 거동을 나타내는 사진이고;
- <43> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성 이온성 액체 및 물 혼합물에 외부 자장을 인가시킨 경우 자성 이온성 액체의 감응 거동을 나타내는 사진이고;
- <44> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자성 이온성 액체 및 물 혼합물에 외부 자장을 인가시킨 경우 자성 이온성 액체의 농도 변화를 측정하기 위한 실험 개념도이고; 및
- <45> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성 이온성 액체 및 물 혼합물에 외부 자장을 인가시킨 경우 자성 이온성 액체의 농도 변화를 나타내는 그래프이다.

도면

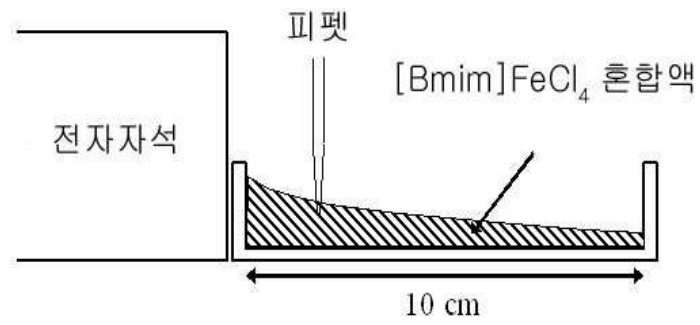
도면1



도면2



도면3



도면4

