

## 회분식 장치를 이용한 아임계 및 초임계 조건에서의 Polyethylene Terephthalate(PET) 가수분해 특성

육현미 · 박정훈 · 박상도<sup>†</sup> · 이철호\*

한국에너지기술연구원 에너지환경부

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*공주대학교 화학공학과

314-701 공주시 신관동 182

(2001년 11월 2일 접수, 2003년 2월 19일 채택)

## Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate(PET) under Subcritical and Supercritical Water Using Batch System

Hyun mi Yuk, Jung Hoon Park, Sangdo Park<sup>†</sup> and Choul-ho Lee\*

Energy & Environment Research Department Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Kongju 314-701, Korea

(Received 2 November 2001; accepted 19 February 2003)

### 요 약

PET의 가수분해 반응 특성을 규명하기 위해 반응조건을 아임계 및 초임계 영역으로 구분하여 반응속도와 생성물의 수율 변화에 관해 고찰하였다. 실험은 molten salt bath와 35 ml의 반응기를 사용하여 온도 300-400 °C, 압력 15-40 MPa, 반응시간 1-30분의 범위에서 수행하였다. 반응의 주 생성물은 terephthalic acid(TPA)이고, 기상 생성물은 미량 생성되었다. 모든 반응 온도에서 시간과 압력의 증가에 따라 PET의 분해율과 TPA의 수율은 증가하였으며, 30 MPa의 아임계 영역에서 30분간 반응시킨 PET 분해율 및 TPA 수율은 300 °C에서 85.33%와 83.55%, 350 °C에서 96.45%와 94.45%를 나타낸 반면, 초임계 영역인 30 MPa, 400 °C, 8분에서 98.25%와 97.24%로 PET 가수분해는 매우 짧은 반응시간으로 가능하였다. 아임계 영역(30 MPa, 350 °C)에서 가수분해 반응은 2차 가역의 반응이었으며 PET 가수분해 반응의 활성화 에너지(Ea)는 144 kJ/mol임을 확인하였다.

**Abstract** – To identify the hydrolysis characteristics of PET the decomposition rate and yield for conversion from PET into products were compared by varying reaction temperature, pressure and time in the range of the subcritical and supercritical water. Experiments were conducted by the batch bomb reactors using the molten salt bath with temperature ranging 300 to 400 °C and pressure ranging 15 to 40 MPa and reaction time ranging 1 to 30 min, and then the product distribution by the reaction variables was investigated. The main product of reaction was its monomer, terephthalic acid(TPA). But little gaseous products were formed in these reactions. Decompositions of PET and yields of TPA were increased with increasing pressure and reaction time at each temperature. Maximum yields of hydrolysis products and PET decomposition at pressure of 30 MPa were 85.33% and 83.55% at 300 °C in the subcritical region and 94.45% and 95.45% at 350 °C with 30 min of reaction time in the near-critical region which 98.25% and 98.24% at 400 °C, with 8 min of reaction time in the supercritical region respectively. Therefore PET could be successfully decomposed at a very short reaction time under supercritical water condition. The PET hydrolysis reaction was reversible second order and the activation energy was 144kJ/mol under 30 MPa and 350 °C.

Key words: Polyethylene Terephthalate, Terephthalic Acid, Supercritical Water, Hydrolysis

### 1. 서 론

PET는 섬유, 필름, 식품용기 등의 일회용품 제작에 많이 사용되며 소비량이 최근에 급격히 증가하는 추세이므로 발생하는 다량의 폐 PET는 환경적으로 심각한 문제를 야기한다. 따라서 폐 PET의 처리 방법에 대

한 연구가 최근 대두되고 있다.

폐 PET 처리 방법은 크게 매립, 소각 및 재활용으로 구분되는데 그 중 단순 매립은 단위 무게당 부피가 크고 분해되는 속도가 느린 PET의 물리, 화학적 성질 때문에 국토가 한정되어 있는 우리나라의 실정에 바람직하지 못하다. 우리와 국토실정이 비슷한 일본에서는 소각에 의한 처리가 주로 이루어지고 있으며 소각시 발생하는 열을 이용한 열 병합 발전을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 소각 시에는 완전한 연소가 어렵고 유독가스와 악취가 발생하며, 소각 후에도 잔재가 남는다. 그러

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sdopark@kier.re.kr

므로, 재활용은 폐 PET의 처리에 있어서 경제적이며 환경 친화적 접근 방법이라 할 수 있다.

폐 PET를 화학적으로 재활용하여 그 원료물질을 회수하는 방법의 하나인 가용매 분해(solvolysis)[1]는 그 사용 용매에 따라 glycolysis[2]와 methanolysis[3] 그리고 hydrolysis[4]로 다시 나눌 수 있는데, 그 중 glycolysis나 methanolysis는 이미 상용화되어 있으나 hydrolysis는 아직 연구 개발단계에 있다. 여기서 hydrolysis는 다른 두 solvolysis와 달리 물을 용매로 사용하여 PET의 원료물질인 EG와 TPA를 회수할 수 있는 방법으로 반응 후 물에 용해 가능한 생성물이 얻어지므로 비교적 단순한 분리에 의해 높은 순도의 생성물을 회수할 수 있다. 그러나, 기존의 아임계 조건에서의 hydrolysis(1-4 MPa, 200-300 °C)는 1-6시간의 긴 반응시간을 필요로 하여, 대량처리를 목적으로 하는 연속식 가수분해공정에서는 적합하지 못하다. 최근에 이러한 문제점을 보완하기 위해 반응 온도 및 압력 등의 변수를 조절하여 용매의 밀도나 유전율 등을 변화시켜 줌으로써, 반응시간을 단축시켜 에너지를 절약할 수 있는 새로운 개념의 무촉매 초임계 상태( $T_c=374.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_c=22.1\text{ MPa}$ )의 물을 이용한 PET hydrolysis 공정 개발에 관심이 모아지고 있다[5,6].

초임계 영역의 물은 작은 온도와 압력의 변화에도 밀도, 점도, 유전상수(dielectric constant), 이온 생성량(ion product:  $K_w$ ) 등, 그 물리·화학적 성질이 크게 변하는 특성이 있다. 이러한 특성을 갖는 초임계수를 반응 매체로 이용할 경우 PET의 빠른 가수분해율과 고수율의 생성물 회수가 가능하다[7].

따라서, 본 연구에서는 회분식 반응기를 이용하여, 아임계 및 초임계 수 조건하에서 반응압력, 온도, 시간 등의 변화에 따른 생성물의 수율변화에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

반응물로 사용된 PET는 1.5 l 음료수 용기에서 주입구와 바닥, 상표 접착 부위를 제거한 후 세척, 건조, 분쇄하여 사용하였다. PET 분자량 측정에는 phenol/tetrachloroethane을 40/60으로 혼합한 용액을 이용하여 30 °C에서 진행하였으며, 그 결과 실험에서 사용한 시료는 분자량 약 19,000 g/mol에 해당하는 것을 알 수 있었다. 또한 PET를 승온속도 5 °C/min의 조건에서 differential scanning calorimetry(DSC), thermogravimetric analysis(TGA)로 녹는점( $T_m$ )을 측정 한 결과 253 °C임을 확인하였다. 용매는 증류수 제조장치(S.A. 67120, Millipore Co.)에서 제조된 탈이온수를 사용하였다.

### 2-2. 실험 장치 및 방법

폐 PET 가수분해 실험에 사용된 회분식 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 실험 장치는 크게 반응기, 가열기(molten salt bath), 냉각기(water bath)로 구분할 수 있다. 고압 반응기는 SUS 316 재질로 용적은 35 ml이며, 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 K-형 열전대를 사용하였고, 압력은 NOSHOK(Germany) 압력계 및 pressure transducer(9368612, XPRO Co.)를 이용하여 측정하였다. 가열기(molten salt bath)는 반응기 내부의 온도 및 압력을 급속히 상승시키기 위해  $\text{KNO}_3$ 와  $\text{Ca}(\text{BO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1의 비율로 혼합하여 용융시켰으며, 가열기 온도는 PID(한영, DX9) 온도 조절기로 조절하였다. 냉각기에 냉매로는 상온의 물(25 °C)을 사용하였다.

실험 방법은 우선 반응기에 PET와 물을 주입한 후 밀폐한다. 물의 양은 반응온도 및 압력 조건에서의 물의 밀도로부터 계산하였다. 밀폐된 반응기를 가열기에 넣고 일정한 시간동안 반응시킨다. 반응온도까지 도달하는 데는 평균 2분 미만의 시간이 소요되지만 승온 중에도 반응이 진행되므로 반응기가 molten salt bath에 머문 시간을 반응시간으로 정

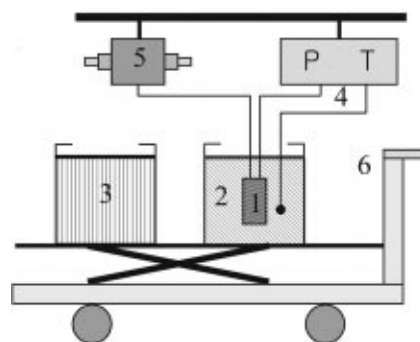


Fig. 1. Batch experimental apparatus.

- |                     |                   |
|---------------------|-------------------|
| 1. Reactor          | 4. T, P indicator |
| 2. Molten salt bath | 5. Shaker         |
| 3. Water bath       | 6. Mover          |

의하였다. 반응시간 경과 후 더 이상의 반응을 방지하기 위해 반응기를 꺼내 water bath에 넣고 급랭시킨다. 냉각된 반응기에서 gas syringe를 이용해 기상 생성물을 포집한 후 반응기를 열고 Fig. 2의 절차를 따라 분석을 진행하였다.

### 2-3. 분석 방법

Fig. 2와 같이 PET 가수분해로 gas syringe에 포집된 기상 생성물은 carboxsphere™ 80/100(Alltech Co.)를 이용하여 분석하였고, 액상 생성물(Liquid-1)은 ultra-1(Agilent Co.)을 장착한 gas chromatography (Agilent Co., Model 6,890)에 이용하여 ethylene glycol(EG)과 diethylene glycol(DEG) 그리고 triethylene glycol(TEG)에 대해 정량분석 하였다. 고상으로 분리된 Solid-1을 0.5 N의 KOH에 용해시킨 후 그 용액에 황산을 가하여 석출시킨 고상 생성물(Solid-3)은 건조(vacuum oven, 40 °C) 평량 후, 적외선 흡수 spectrometer로 분석(Bomem Co. MBS)하였다.

실험에서 얻어진 TPA의 순도를 측정하는 방법은 3N-NaOH 20 ml에 회수한 3 g의 TPA를 용해시킨 후 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 1.5N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액으로 적정 하는데, 식 (1)을 통해 3 g의 시료중 순수한 TPA만의 질량을 계산할 수 있다[8].

$$\frac{\text{TPA g}}{\text{3 g of sample}} = \left[ 0.06 - (1.5) \left( \frac{V}{1000} \right) \right] (166) (0.5) \quad (1)$$

여기에서 V는 적정에 사용된 1.5N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액 부피(ml)를 말한다.

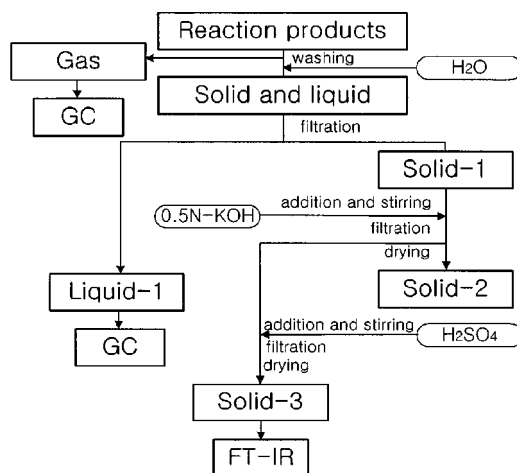


Fig. 2. Schematic diagram of product separation and analysis.



흡수 범위에 해당하는 것이며, 1,600-1,400의 범위에서 나타나는 4개의 peak는 벤젠의 특성을 나타낸다. 또한 생성된 TPA의 순도 식 (1)을 통해 계산한 결과 약 99.13%로 TPA의 순도가 높음을 알 수 있다.

### 3-2. PET 전환율 및 분해 생성물의 수율 변화

반응조건에 따른 생성물의 수율 변화를 보기 위해, 15-40 MPa의 압력 변화에 대한 PET 가수분해 반응을 300-400 °C의 범위에서 진행한 결과, 400 °C에서 PET의 분해는 8분에 완결됨을 알 수 있었다. 따라서 원하는 액상(EG)과 고상(TPA) 생성물의 2차 분해를 방지하기 위해 반응시간을 8분으로 고정하여 온도와 압력에 따른 EG, TPA 수율을 Fig. 4에 도시하였다.

반응온도별 EG와 환산 EG 수율 그리고 TPA 수율은 300 °C에서는

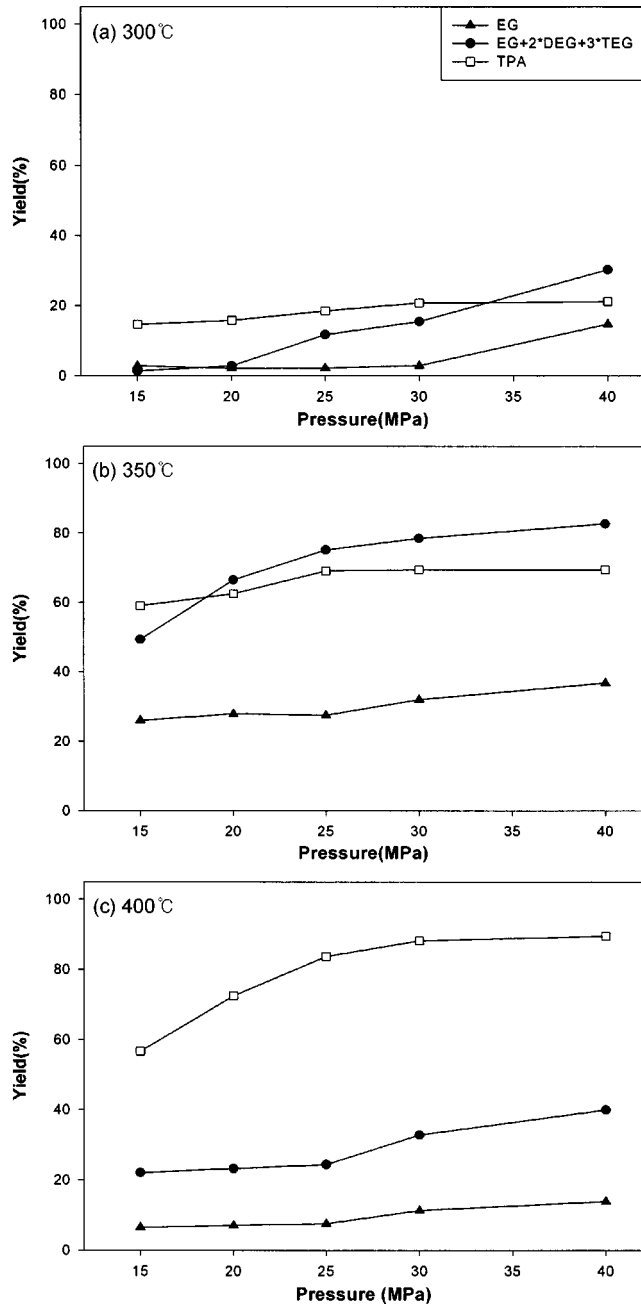


Fig. 4. Variation of product yield with reaction pressure (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C.

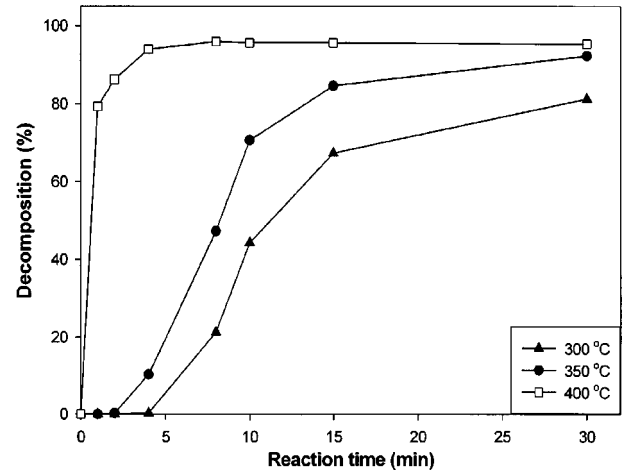


Fig. 5. Variation of PET decomposition with reaction time at 30 MPa.

각각 14.78%, 30.75%, 21.20%를, 350 °C에서 36.75%, 82.70%, 69.39%의 최고 값을 갖고, 400 °C에서는 13.84%, 39.91%, 89.44%를 나타내었다. 400 °C에서의 TPA 수율변화를 보면 15-25 MPa까지는 약 27%의 비교적 급격한 증가를 보인 반면, 25 MPa와 30 MPa 사이에서는 약 5%의 증가만을 보였다.

30 MPa 이상에서는 압력 변화가 생성물 수율에 미치는 영향이 적으므로, 압력을 30 MPa로 고정 한 다음, 반응온도를 임계온도 이하인 300, 350 및 400 °C로 설정하고, 반응시간 1-30분까지 실험을 수행하여, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타냈다.

PET 분해율을 나타낸 Fig. 5를 보면 반응시간이 증가함에 따라 PET 분해율은 증가하였다. 아임계 영역인 300 °C의 경우는 반응시간 10분과 30분에서 각각 44.33%, 81.33%, 350 °C의 경우는 70.67%, 92.33%의 분해율을 보인 반면, 초임계수 영역인 400 °C의 경우는 2분에서 86.33%, 10분에서 96.0%의 높은 분해율을 보였다.

액상 생성물로 얻어진 EG의 수율을 나타낸 Fig. 6의 (a)를 보면, 300 °C에서 EG의 수율이 10분까지는 반응시간의 증가에 따라 37.32%로 증가하여 최고 값을 갖고, 10분 이후에는 반응시간의 증가에 따라 수율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 10분 이후 EG의 수율 감소원인은 생성된 EG가 반응시간 증가에 따라 2차 열분해 되거나, 생성된 EG 단량체가 중합되어 높은 분자량의 물질이 생성된 것 때문이라 판단된다. 또한 350, 400 °C에서도 EG의 수율은 반응시간의 증가에 따라 증가하다 감소하는 경향을 보이고, EG의 최고 수율을 보이는 시간이 8분으로 단축되었으며, 이때 수율은 35.82%(350 °C), 27.58%(400 °C)로 반응온도가 높을수록 EG의 최고 수율은 낮은 것을 알 수 있다.

Fig. 6의 (b)는 액상에서 부생성물로 얻어진 DEG와 TEG를 EG로 환산한 EG 환산 수율을 보여준다. 300 °C에서 15분까지는 반응시간의 증가에 따라 환산 EG의 수율이 증가하여 최고 66.30%이고, 15분 이후에는 반응시간의 증가에 따라 수율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 350, 400 °C에서도 환산 EG의 수율은 반응시간의 증가에 따라 증가 후 감소하는 경향을 나타내는데, 최고수율은 각각 86.17%(350 °C, 8분), 82.49%(400 °C, 10분)이다.

PET 가수분해의 주생성물인 TPA의 수율 변화를 Fig. 6의 (c)에 나타내었다. TPA의 최고수율을 얻을 수 있는 조건을 비교하면 300 °C에서 76.78%(30분), 350 °C에서 92.21%(30분), 400 °C에서 97.24%(8분)으로 반응온도가 높을수록 TPA의 최고수율은 높아지고, 그에 도달하는 반응시간은 짧아짐을 알 수 있다. 또한 300, 350 °C의 반응온도에서는 반응시간이 증가함에 따라 TPA 수율이 증가하는 경향을 보이는 반면 400 °C에서는 고온에서 분해가 빨리 진행되어 8분 정도에 반응이 완결되며 8

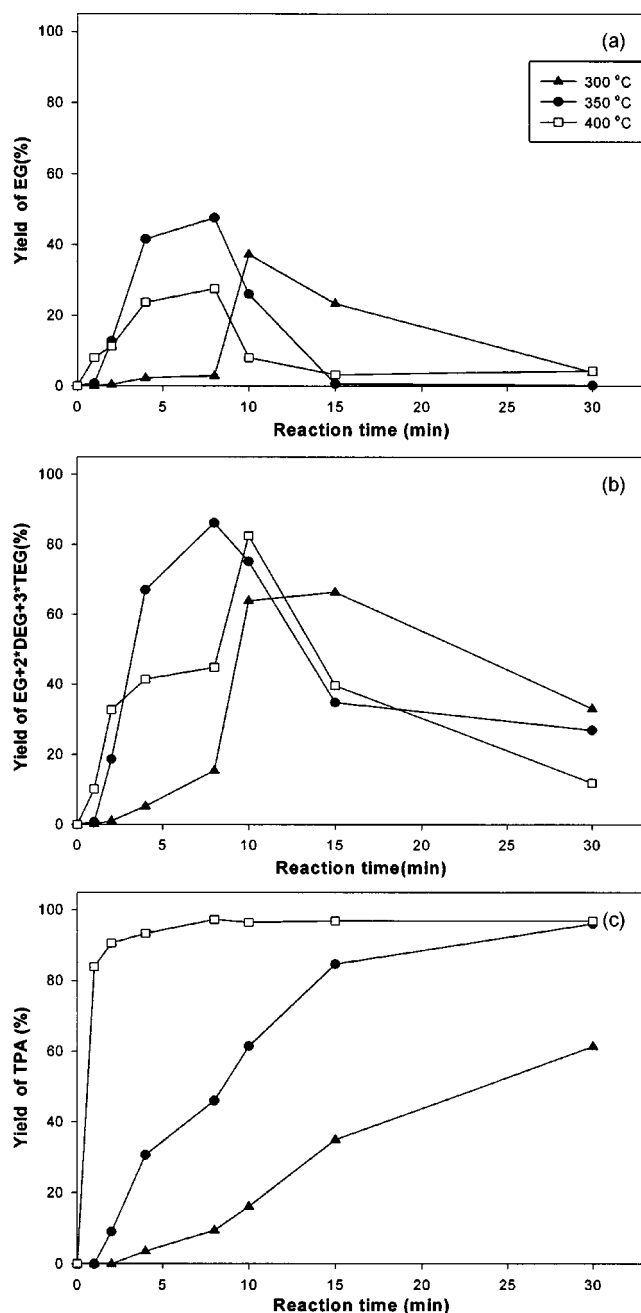


Fig. 6. Variation of product yield with reaction time at 30 MPa (a) Yield of EG, (b) Yield of converted EG, (c) Yield of TPA.

분 이후에는 일부 TPA가 열분해되어 수율이 미량 감소하는 것을 알 수 있다.

본 실험에서 낮은 EG 수율의 원인을 규명하기 위해서 각 실험온도에서 EG의 분해실험을 진행했다. 반응압력을 30 MPa로 고정 한 다음, 온도 300, 350, 400 °C에서 EG만(0.015625 mol), EG(0.015625 mol)에 TPA (0.015625 mol)를 또는 황산(0.015625 mol)을 공존시킨 후 15, 20, 25,

30분간 반응을 진행했다. 각 반응의 원료물질인 EG 및 TPA는 PET 분해 실험에서 PET가 완전 가수분해할 경우 생성되는 양만큼 주입하였다. 반응물로 EG만 사용했을 때의 EG 분해율을 나타낸 Fig. 7의 (a)와 (b)를 보면, 30분에서 최고 9.29%(350 °C)와 11.17%(400 °C)를 나타내는 것과 비교하여 반응물로 EG와 TPA를 함께 사용한 경우인 Fig. 7의 (c)와 (d)를 보면 같은 반응시간인 30분에서 93.19%(350 °C)와 94.64%(400 °C)의 EG 분해율을 나타냈다. 또한 황산을 공존시킨 경우에도 EG는 급속히 분해되어 30분에서 93.42%의 EG가 분해하였다. DEG와 TEG가 Fig. 7의 (a)와 (b)에서는 전혀 생성이 안된 반면, Fig. 7의 (c)와 (d)에서는 생성된 DEG와 TEG의 수율이 반응시간의 증가에 따라 감소하여 반응시간 30분에서 최저값을 보였다. 이러한 결과로부터 실험에서 사용한 산(acid) 즉, TPA와 황산이 EG의 분해 및 중합에 작용하는 것으로 판단된다.

PET 가수분해 반응에서 10분 이전에 EG의 수율이 가장 높고, 10분 이후, 생성된 EG는 DEG, TEG로 중합된 후 점차 polyethylene glycol로 전이된다고 생각되고, 이것이 Fig. 6에서 EG와 EG 환산 수율이 15분 이후에 낮아지는 이유이다.

### 3.3. PET 가수분해속도 및 활성화에너지

식 (10)을 이용하여 계산된 속도 상수 결과를 Table 2에 나타냈고, 30 MPa의 이임계 영역에서 PET 가수분해에 대한 Arrhenius plot을 Fig. 8에 도시했다. 이 그래프의 기울기는  $-E_a/R$ 을 나타내므로, 이 관계로부터 본 연구의 반응조건에서의 PET 가수분해반응 활성화에너지는 144 kJ/mol이며, 이 값은 미사용 PET chip을 시료로 235-265 °C에서 수행한 Chih-Yu Kao 등의 연구결과인 123 kJ/mol과 유사하다는 것을 알 수 있다[4].

Table 2에서 나타낸 PET 가수분해의 역반응 속도상수의 타당성을 검토하기 위해 환산 EG의 수율이 최고였던 350 °C, 30 MPa에서의 결과를 식 (14)와 (15)에 적용하여 A와 B를 계산한 결과 A와 B는 각각 -0.09476과 0.089722이며, 이 값을 식 (13)에 대입하여 정리하면 식 (16)과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$\ln \left( \frac{C_{TPA} - 0.18448}{C_{TPA} - 0.00504} \right) = 0.000269t + 1.29755 \quad (16)$$

식 (16)에 반응시간에 따른 TPA의 농도를 대입하여 그 결과를 도시한 Fig. 9에서 알 수 있듯이,  $\ln[(C_{TPA} - 0.18448)/(C_{TPA} - 0.00504)]$ 와  $t$ 의 plot은 선형을 나타낸다. 따라서 본 실험에서의 PET 가수분해반응은 가역 2차반응임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

회분식 반응기를 이용하여 반응온도, 압력, 반응시간에 따른 PET 가수분해 생성물의 수율 변화와 반응속도상수 변화를 고찰하였다.

(1) 폐 PET를 이임계 및 초임계수 조건에서 가수분해하면 기상상으로 주로 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등이, 액상으로 EG, DEG, TEG, 그리고 고상 생성물로는 TPA가 생성된다. 반응의 주 생성물은 TPA이었고, TPA와 같은 물수로 생성되는 EG는 2차 열분해와 중합에 의해 DEG나 TEG 등으로 전환되었다.

Table 2. Kinetic parameters for hydrolysis of PET

	300 °C	330 °C	350 °C	370 °C
Hydrolysis rate constant	0.0147	0.043	0.175	0.434
Polycondensation rate constant	0.000828	0.00168	0.05775	0.4498
Equilibrium constant	17.763	10.442	1.894	0.966

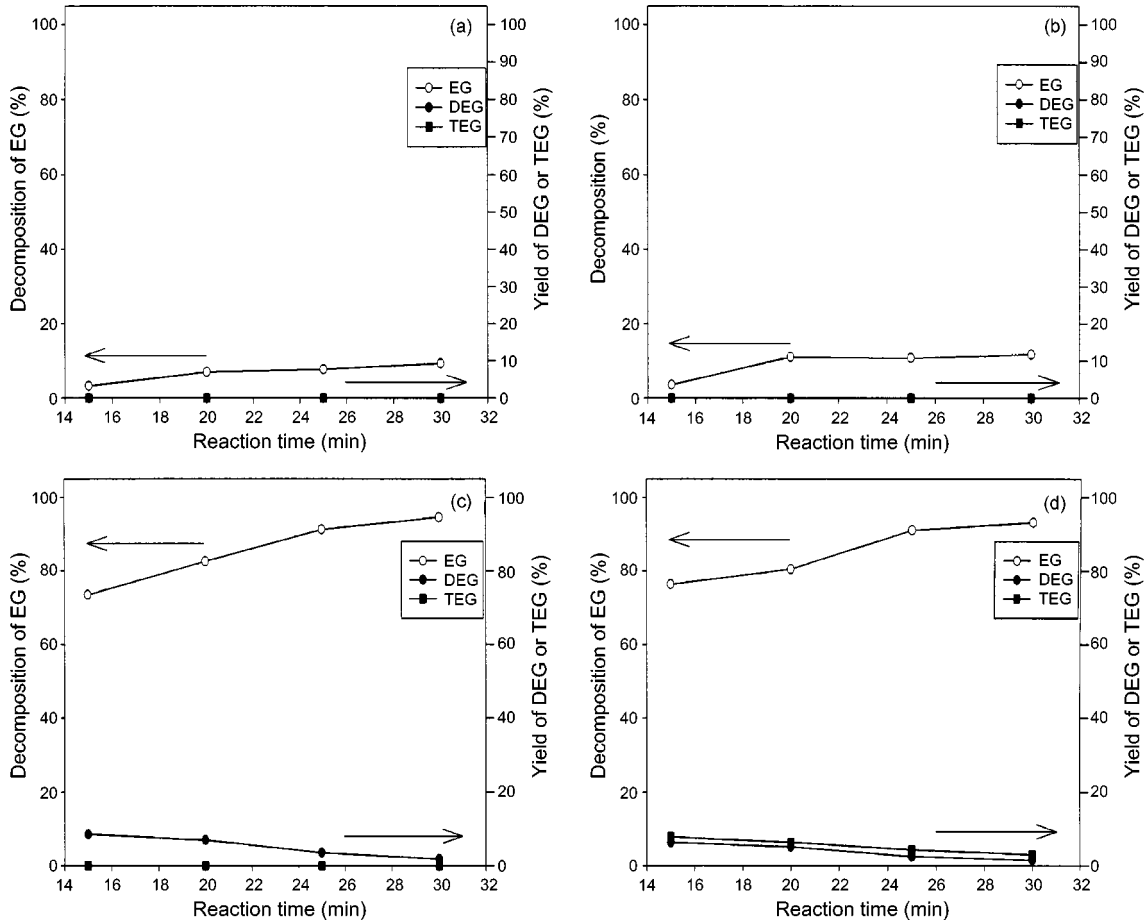


Fig. 7. Effect of TPA on decomposition of EG (a) EG(350 °C, 30 MPa), (b) EG(400 °C, 30 MPa), (c) EG and TPA(350 °C, 30 MPa), (d) EG and TPA(400 °C, 30 MPa).

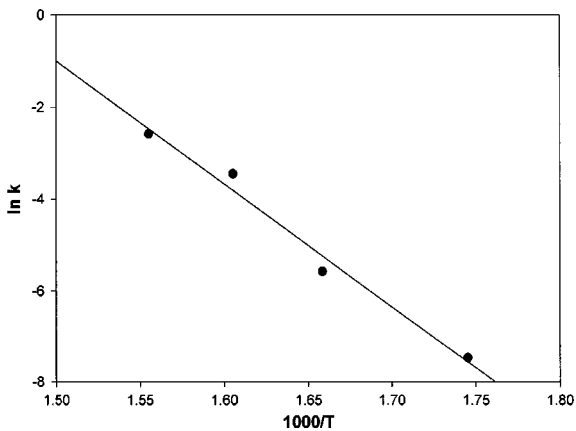


Fig. 8. Arrhenius plot of decomposition rate constant of PET.

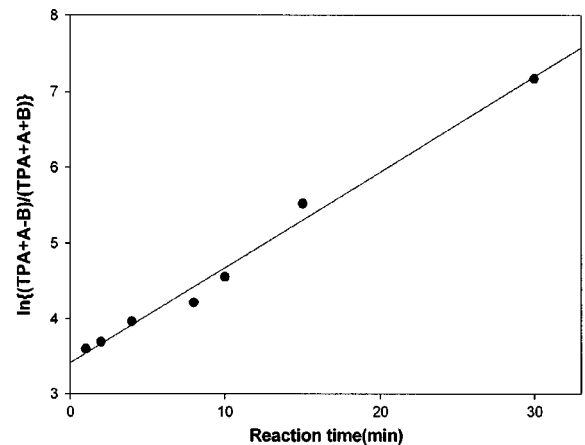


Fig. 9. Proposed kinetic model, Eq. (13), compared to the rate data at 350 °C, 30 MPa.

(2) 반응시간의 증가에 따라 TPA의 수율은 증가하였고, 반응시간 30분, 아임계 영역인 30 MPa, 반응온도 300 °C 및 350 °C의 반응조건에서 각각 81.33%와 92.33%의 수율을 나타냈다. 반면에 초임계 영역인 400 °C, 30 MPa에서는 반응시간 8분에 96.0%의 수율에 도달하였다. 또한 EG의 최고수율은 아임계 영역인 30 MPa, 300 °C 및 350 °C에서 각각 37.23%(10분), 47.62%(8분)이며, 초임계 영역인 400 °C에서는 27.68%(8분)이었다.

(3) EG의 수율이 낮은 원인을 규명하기 위한 EG의 분해실험으로부터 PET 분해로 생성된 TPA 존재 하에 EG가 DEG나 TEG 등으로 중합됨을 확인할 수 있었으며 반응시간이 길어질수록 polyethylene glycol

으로 전이된다고 생각된다. 따라서 TPA에 의해 EG가 DEG, TEG로 중합하는 반응과 분해하는 반응이 촉진된다는 것을 알 수 있었으며 이것이 PET 가수분해실험에서 EG와 환산 EG의 수율이 낮은 이유이다.

(4) 350 °C, 30 MPa에서의 PET 가수분해반응의 정반응 속도상수( $k$ )와 역반응 속도상수( $k'$ )는 0.031747 gPET/g mol · min와 0.016762 gPET/g mol · min이며, 반응압력 30 MPa의 아임계 영역에서 PET 가수분해는 가역 2차 반응이며, 반응의 활성화에너지( $E_a$ )는 144 kJ/mol로 계산되었다.

## 사용기호

k	: hydrolysis rate constant [gPET/gmol · min]
k'	: polycondensation rate constant [gPET/gmol · min]
$C_{PET}$	: concentration of PET [gmol/gPET]
$C_{PET,0}$	: concentration of PET at reaction time zero [gmol/gPET]
$C_{TPA}$	: concentration of TPA [gmol/gPET]
$C_{TPA,0}$	: concentration of TPA at reaction time zero [gmol/gPET]
$C_{EG}$	: concentration of EG [gmol/gPET]
$C_{Water}$	: concentration of water [gmol/gPET]
E	: hydrolysis reaction extent [-]
K	: equilibrium constant [-]
Ea	: activation energy [kJ/mol]
R	: ideal gas constant [J/gmol · K]
T	: temperature [K]

## 참고문헌

1. Daniel, P. and Tadeusz, S., "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(4), 1373-1383(1997).
2. Yo, D. I., Kim, B. H., Mon, T. S., Park, K. H., Kook, Y. H. and Kim, J. H., "Depolymerization Kinetics of Polyethylene Terephthalate by Ethylene glycol," *Journal of the Korean Fiber Society*, **33**(10), 888-897(1996).
3. Sako, T., Sugeta, T., Otake, K., Nakazawa, N. and Sato, M., "Depolymerization of Polyethylene Terephthalate to Monomers with Supercritical Methanol," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**(2), 342-346(1996).
4. Kao, C. Y., Wan, B. Z. and Cheng, W. H., "Kinetics of Hydrolytic Depolymerization of Melt Poly(ethylene Terephthalate)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(4), 1228-1234(1998).
5. Nagase, Y. and Yamagata, M., "Development of a Chemical Recycling Process for Waste Plastics Using Supercritical Water," *Kobelco Technology Review*, **22**, 11-14(1999).
6. Launay, A., Thomminette, F. and Verdu, J., "Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 385-389(1999).
7. Townsend, H. S., Abraham, M. A., Huppert, G. L., Klein, M. T. and Paspek, S. C., "Solvent Effects during Reactions in Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(1), 143-149(1988).
8. Kwon, D. K., "Depolymerization of PET Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles," Master Dissertation. Soongsil University, Seoul, Korea(1994).
9. Campanelli, J. R., Kamal, M. R. and Cooper, D. G., "A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperatures," *J. Appl. polym. Sci.*, **48**, 443-451(1993).