

수중 환경에서 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 공급용 수소 생산을 위한 가압 디젤 개질시스템에 관한 연구

이광호^{1),2)} · 한광우¹⁾ · 배중면^{*,1)}

¹⁾ 한국과학기술원 기계공학과

²⁾ 대한민국해군 3함대사령부

Study on Pressurized Diesel Reforming System for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell in Underwater Environment

Kwangho Lee^{1),2)} · Gwangwoo Han¹⁾ · Joongmyeon Bae^{*,1)}

¹⁾ Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea

²⁾ Republic of Korea Navy 3rd Fleet forces Command, Korea

(Received 2 November 2016 / Revised 21 March 2017 / Accepted 16 June 2017)

ABSTRACT

Fuel cells have been spotlighted in the world for being highly efficient and environmentally friendly. A hydrogen which is the fuel of fuel cell can be obtained from a number of sources. Hydrogen source for operating the polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC) in the current underwater environment, such as a submarine and unmanned underwater vehicles are currently from the metal hydride cylinder. However, metal hydride has many limitations for using hydrogen carrier, such as large volume, long charging time, limited storage capacity. To solve these problems, we suggest diesel reformer for hydrogen supply source. Diesel fuel has many advantages, such as high hydrogen storage density, easy to transport and also well-infra structure. However, conventional diesel reforming system for PEMFC requires a large volume and complex CO removal system for lowering the CO level to less than 10 ppm. In addition, because the preferential oxidation(PROX) reaction is the strong exothermic reaction, cooling load is required. By changing this PROX reactor to hydrogen separation membrane, the problem from PROX reactor can be solved. This is because hydrogen separation membranes are small and permeable to pure hydrogen. In this study, we conducted the pressurized diesel reforming and water-gas shift reaction experiment for the hydrogen separation membrane application. Then, the hydrogen permeation experiments were performed using a Pd alloy membrane for the reformat gas.

Key Words : Diesel Reforming(디젤 개질), Hydrogen(수소), Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell(연료전지), Water-Gas Shift Reaction(수성가스전환반응), Pd Alloy Membrane(팔라듐합금막)

* Corresponding author, E-mail: jmbae@kaist.ac.kr

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

1. 서론

수소를 연료로 하는 연료전지는 높은 효율과 반응 후 물만을 생성하는 친환경적이라는 장점으로 인해 자동차, 잠수함, 발전소 등에 걸쳐 상용화되어 있으며 여러 분야에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다^[1,2]. 또한 연료전지는 에너지 저장밀도가 높고, 소음과 발열이 적어 현재 육상 지휘소용 보조전원장치, 손원일급(214 Type) 잠수함 등 군사용 무기체계에 도 적용되어 사용 중이며 무인정찰기(UAV), 무인잠수정(UUV) 등 무인 어플리케이션에도 적용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다^[3,4]. 수중추진용 연료전지는 손원일급 잠수함에 보조추진 동력원으로 사용 중이며, 잠수함의 연속잠항을 위한 공기불요추진(AIP)체계의 핵심 기술이다^[5,6]. 그러나 연료전지 공급용 수소는 수소저장합금(Metal hydride)을 통해 공급되는데, 수소저장합금은 부피 및 질량대비 저장밀도가 낮다^[7]. 특히, 질량대비 저장밀도는 매우 낮음을 알 수 있는데, 수소저장밀도는 잠수함의 연속잠항능력에 결정적인 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 부피 및 질량대비 수소저장밀도가 높은 디젤을 개질하여 수소를 생산함으로써 잠수함의 잠항능력을 향상시키기 위한 기초연구를 진행하였다.

디젤은 현재 모든 군사시설에 군수적재 인프라가 구축되어 있음은 물론 잠수함 내부에 충분한 적재공간을 갖추고 있으므로 실제 적용에 매우 유리하다고 할 수 있다^[8,9]. 하지만 디젤 개질시에는 수소뿐만 아니라 다량의 일산화탄소가 발생하게 된다. 잠수함에서 사용중인 저온형 고분자 전해질 연료전지(LT-PEMFC)는 일산화탄소가 연료전지 내부에서 피독반응을 일으키므로 일산화탄소 제거를 위한 공정이 추가로 필요하다^[10,11]. 일산화탄소 제거공정은 보편적으로 물과 반응시켜 수소와 이산화탄소로 변환 시키는 수성가스전환반응(WGS: Water-gas shift)공정과 일산화탄소를 산소와 선택적으로 반응시켜 일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 낮추기 위한 선택적 산화반응(PROX: Preferential oxidation) 공정으로 이루어진다. 그러나 이러한 일산화탄소 제거공정은 상대적으로 반응기의 부피가 크고 구조적인 복잡성 때문에 실제 무기체계에 적용시 많은 한계점이 존재한다. 특히, PROX 반응을 위해서는 추가적으로 산소가 필요하게 되므로 산소가 없는 수중환경에 적용하기에는 상당한 결함을 가지고 있다. 또한, 이 PROX 반응은 강한 발열반응($\Delta H \approx$

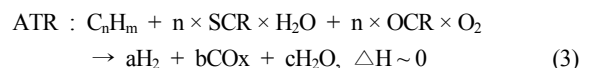
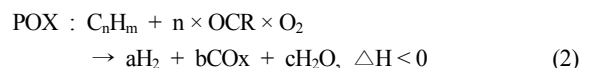
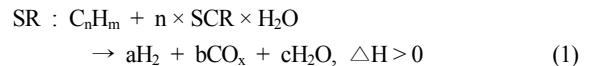
-283 kJ/mol)이므로 높은 냉각부하를 요구하게 되는 단점이 존재한다. 이에 비해 팔라듐 합금 수소분리막은 순수한 수소만을 선택적으로 투과시키고 상대적으로 적은 부피를 가지게 되므로 수중의 산소회박환경 및 공간이 한정된 잠수함에서 적용이 용이하다. 이 팔라듐 합금 수소분리막은 차압에 의해 수소를 투과시켜 고순도 수소(99.9% 이상)를 얻을 수 있는 방식이므로 시스템 전체에 압력을 형성시켜야 한다. 본 연구에서는 디젤개질시스템에 팔라듐 합금 수소분리막을 적용하기 위해 가압 개질실험과 개질가스에 대하여 팔라듐 합금 수소분리막을 사용하여 수소 투과실험을 실시하였다.

2. 개질시스템 개요

저온형 고분자 전해질 연료전지에 적용하기 위한 개질 시스템은 일반적으로 개질기(Reformer), 수성가스전환 반응기, 선택적 산화 반응기로 구성된다. 일반적으로 개질기 후단에 CO제거를 위해 2단의 WGS 반응기와 1단의 PROX 반응기기로 구성이 되며, 추가적으로 황이 포함된 연료의 경우 탈황기도 추가가 된다.

2.1 개질기(Reformer)

탄화수소의 개질 방법에는 연료와 함께 공급되는 반응물의 종류에 따라 수증기개질(SR: Steam reforming), 부분산화(POX: Partial oxidation), 자열개질(ATR: Autothermal reforming)로 구분된다. 각 개질반응 화학식은 아래와 같다.



여기서 Steam to carbon ratio(SCR)과 oxygen to carbon ratio(OCR)은 각각 공급되는 연료의 탄소 수에 대한 공급되는 물과 산소의 비로 정의된다.

$$SCR = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{x\dot{n}_{C_xH_y}}, \quad OCR = \frac{\dot{n}_{O_2}}{x\dot{n}_{C_xH_y}}$$

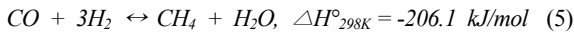
자열개질은 수증기개질과 부분산화반응을 결합한 형태로 물은 탄소침적을 억제하고, 산소는 방향족(Aromatic) 성분을 효과적으로 분해한다고 알려져 있다^[12,13]. 또한 상대적으로 높은 수소 수득률과 빠른 시동특성을 갖는다. 그리고 전체 반응을 약한 발열반응이 되게 운전조건을 설정하면 외부의 열원 없이 자립 운전이 가능하다. 따라서, 이동형 개질기에는 자열개질 방식이 적합하다고 알려져 있다^[10,11].

2.2 수성가스전환 반응기

탄화수소 연료를 개질하여 저온형 PEMFC에 적용하기 위해서는 일산화탄소 농도를 낮추어야 한다. WGS에서는 식 (4)와 같이 CO와 CO₂, H₂O와 H₂가 각 1:1 반응이므로 일산화탄소를 줄여줄 뿐만 아니라 줄어든 양만큼 수소 양이 증가한다. 따라서 일반적으로 고온과 저온의 2단(2-Step)으로 구성되는 이 WGS 반응기에서는 CO제거와 H₂증폭이 동시에 이루어지게 된다.

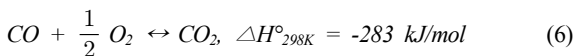


수성가스 전환 반응에서는 CO의 전환율도 중요하지만 CO의 메탄 선택성도 함께 고려해야 한다. 메탄(CH₄)은 하나의 탄소에 4개의 수소원자를 가지게 되므로 수소수득률을 감소시키는 결과를 초래하기 때문에 메탄의 생성은 억제되어야 한다. 따라서 WGS 촉매 선정시에는 CO 전환율이 높으면서 메탄화반응(Methanation reaction)^[5]이 적은 촉매를 선정해야 한다.



2.3 선택적 산화 반응기(PROX reactor)

선택적 산화 반응기는 WGS 반응 이후 남아있는 약 1%의 일산화탄소를 약 10 ppm 이하로 낮추기 위한 공정으로서 PEMFC에 적용하기 위한 개질시스템에서 가장 중요한 공정이라고 할 수 있다. 이 PROX는 매우 강한 발열반응으로써 반응기 온도를 유지하기 위해 다단 PROX 반응기와 부가적 열교환 공정들이 추가되는 등의 공정 복잡성이 증가하는 단점이 있다.



3. 수증 어플리케이션용 개질시스템 개발 요건

기존의 PEMFC 용 개질시스템은 앞서 설명한 바와 같이 많은 반응기로 인한 복잡성과 부피, 산소의 추가적재가 요구되는 PROX 반응기와 같은 여러 단점으로 인해 잠수함 및 무인잠수정과 같은 수중환경에 적용하기가 곤란하였다. 따라서 잠수함의 저온형 연료전지에 수소를 공급하기 위한 개질시스템은 단순하면서도 고순도의 수소를 생산할 수 있어야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 WGS 공정을 1단(1-Step)으로 줄이고, PROX 반응기를 팔라듐 합금 수소분리막으로 대체하고자 하는 연구를 수행하였다.

3.1 팔라듐 합금 수소분리막(Pd alloy membrane)

팔라듐 합금 수소분리막은 자신의 부피의 900배 이상의 수소를 투과하는 Pd의 고유한 특성을 이용한 것으로 고압의 혼합가스에서 수소가 Pd 표면에 흡착되어 수소원자상태로 해리된 후 Pd 금속내부에서 확산, 표면에서 탈착되어 수소 분자로 재결합하는 원리이다.

$$J_{H_2} = \frac{Q(P_H^n - P_L^n)}{l} \quad [14] \quad (7)$$

식 (7)에서 수소분리막의 수소 투과율(J_{H2})은 투과계수(Q)를 막의 고압부 압력(P_H), 저압부 압력(P_L)의 차를 곱하여 두께(l)로 나눈 값으로 차압이 클수록, 막의 두께가 얇을수록 투과율은 높아진다. 식 (7)에서 n은 압력지수 값을 나타내며 일반적으로 0.5로 알려져 있는데 이것은 수소 투과 과정에서 팔라듐 내부에서의 기체 확산이 율속 단계이고, 용해된 수소의 농도는 수소 압력의 제곱근에 비례한다는 가정 하에 얻어진 값이다. 즉 제곱근은 막 내부에서 기체가 원자상태로 존재함을 의미 한다^[14].

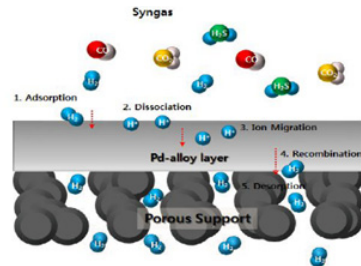


Fig. 2. Hydrogen permeation principle of Pd alloy membrane^[14]

수소분리막은 온도와 압력에 의한 내구성을 확보하기 위해 팔라듐과 함께 다른 물질을 합금화하여 제조하는데 현재 Pd-Cu 합금이 상용화 되어있는 수소정제 장치에 널리 이용되고 있다^[15,16].

3.2 가압 디젤 개질 시스템

팔라듐 합금 수소분리막을 개질 시스템에 적용하기 위해서는 압력 형성이 필요하다. 시스템의 최후단에 위치하는 수소분리막에 압력을 형성시켜 주기 위해서는 기체상태인 개질가스를 공기압축기로 압축시키는 방법이 있는데 이는 매우 많은 전력을 필요로 하며 소음과 진동으로 인해 무기체계에 적용하기에는 곤란하다. 따라서 시스템 전체에 압력을 가하는 가압시스템이 필요하다. 하지만 가압 시 압력이 높아질수록 기체의 부피가 감소하게 되어 평형반응이 일어나는 르샤틀리에 원리(Le-chatelier principle)에 의해 메탄화반응이 증가한다. 앞서 밝힌 바와 같이 메탄화반응은 강한 발열반응과 함께 수소수득률을 감소시키므로 이를 최소화시켜야 한다. 그러나 팔라듐 합금 수소분리막은 압력이 증가할수록 수소투과율이 증가하므로, 종합적으로 고려하여 운전조건을 찾는 것이 중요하다고 할 수 있다.

4. 실험방법

본 연구는 자열개질(ATR), 수성가스전환반응(WGS), 팔라듐 합금 수소분리막 투과실험으로 각각 나누어 실험을 진행하였다.

4.1 가압 디젤 자열개질(ATR) 실험

디젤은 화석연료의 특성상 수백가지의 성분이 포함되어 있어 실험결과에 대한 정확한 분석을 하기 힘들다. 따라서 본 실험에서는 디젤연료를 모사할 수 있는 노멀 도데칸(n-dodecane; $n-C_{12}H_{26}$)으로 실험을 진행하였다. 연료와 물은 high performance liquid chromatography (HPLC) 펌프로 공급하였고, 연료는 초음파 분사기를 통해 반응기 내로 분무하고, 물은 기화기를 통해 수증기 상태로 공급하였다. 기체인 산소(O_2)와 질소(N_2)는 mass flow controller(MFC, BROOKS)를 통해 정량적으로 공급하였고, 반응기 전체에 압력을 형성시켜 주기 위해 백프레서 레귤레이터(back pressure regulator, SWAGelok)를 시스템 후단에 설치하였다. 또한, 반응

기는 1/2 inch 스테인리스(SUS316) 관을 사용하였고 반응온도는 전기로(furnace)를 통해 제어하였다.

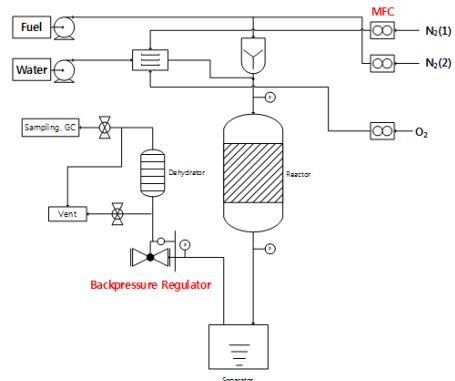


Fig. 3. Schematic diagram of pressurized ATR set-up

4.2 가압 수성가스전환 반응(WGS) 실험

가압 WGS실험에서는 디젤 개질 후단가스 조성의 합성가스를 사용하여 반응기 내로 공급하였고, 그 외 다른 장치는 자열개질(ATR) 실험과 동일하게 구성되어 실험을 진행하였다.

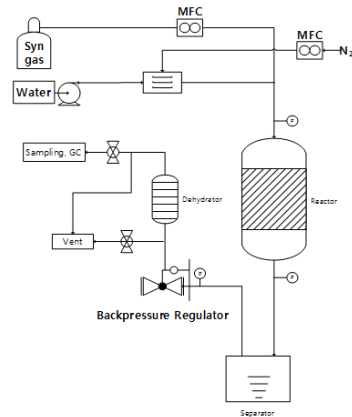


Fig. 4. Schematic diagram of pressurized WGS set-up

4.3 팔라듐 합금 수소분리막 실험

팔라듐 합금 수소분리막은 평판형 팔라듐-구리 합금(Pd-Cu) 분리막 모듈을 제작하여 사용하였다. 실험중 혼합가스에서 수소분리막을 거쳐 투과된 수소는 mass flow meter(MFM)으로 측정하였고, 투과하고 남은 잔류가스(exhaust gas)는 gas chromatography(GC)로 분석하여 비교하였다.

$$H_2 \text{ 투과율} = \frac{H_2 \text{ Output}}{H_2 \text{ Input}} \times 100[\%]$$

5. 실험결과 및 고찰

5.1 가압 디젤 자열개질(ATR) 실험 결과

자열개질(ATR) 실험은 반응기 온도를 800 °C로 유지하고, 압력은 1, 5, 9 bar에서 Pt/CGO 촉매를 사용하였으며, 반응물은 SCR 3.0, OCR 0.5, GHSV 10,000/h 조건으로 실험을 수행하였다.

$$GHSV = \frac{\text{Total flow rate}}{\text{Volume of catalyst}} [h]$$

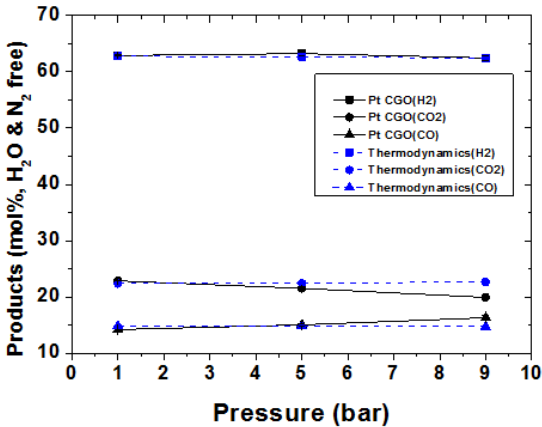


Fig. 5. Characteristics of pressurized ATR

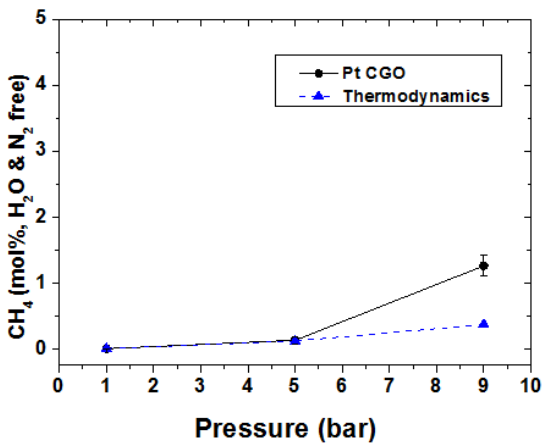


Fig. 6. Methane generation amount in pressurized ATR

실험 결과 압력이 높아짐에 따라 메탄 생성에 의한 수소수득률이 소폭 하락하는 경향을 보였으나 열역학 값에 근접한 결과를 나타내었다. 메탄생성량은 9 bar 압력에서 열역학적 평형 값보다 매우 높은 경향을 보였다. 5 bar 이상의 압력에서는 열역학 평형 값보다 실제실험에서 촉매반응특성으로 인하여 메탄화 반응이 가속화 된 결과 때문인 것으로 여겨진다.

5.2 가압 수성가스전환(WGS) 실험 결과

수성가스전환 실험에서는 메탄화 반응이 적은 것으로 알려져 있는 철-크롬(Fe-Cr) 촉매를 사용하였다. 반응기의 온도범위는 410~490 °C, 압력은 1, 5, 9 bar, GHSV 10,000/h 조건에서 실험을 수행하였다.

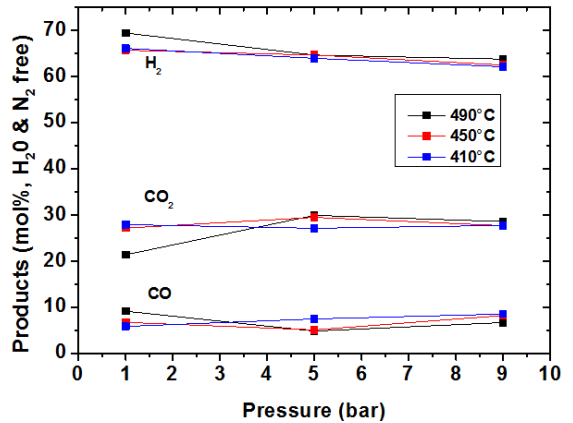


Fig. 7. Characteristics of pressurized WGS

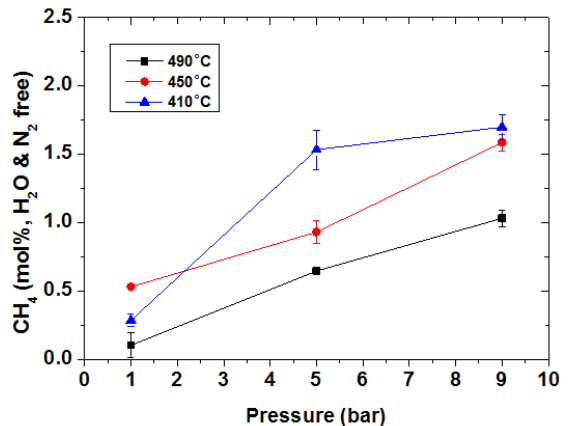


Fig. 8. Methane generation amount in pressurized WGS

410~490 °C 온도범위에서는 온도가 높아질수록 수소 수득률은 증가하였고 메탄생성량은 감소하는 경향을 보였다. 열역학적으로 압력이 증가함에 따라 메탄생성량이 증가하였으나, 상대적으로 높은 온도에서는 압력에 따른 메탄량이 적은 결과를 보였다. 또한 앞서 밝힌 바와 같이, WGS 반응에서는 생성물의 조성뿐만 아니라 CO 전환율과 메탄 선택성도 고려해야한다.

$$\text{CO 전환율} = \frac{\text{CO of feed} - \text{CO of product}}{\text{CO of feed}} \times 100 [\%]$$

$$\text{CH}_4 \text{ 선택성} = \frac{\text{CH}_4 \text{ in product}}{\text{converted CO}} \times 100 [\%]$$

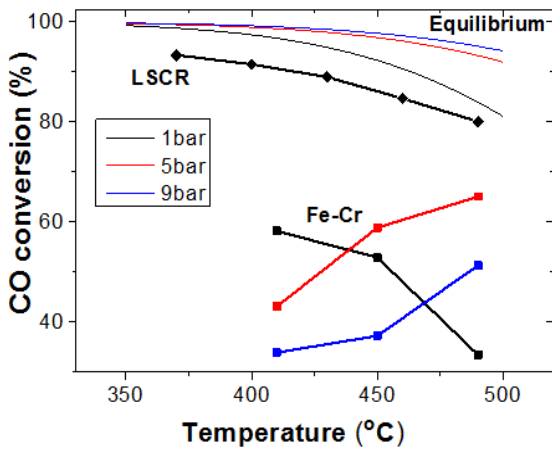


Fig. 9. CO conversion

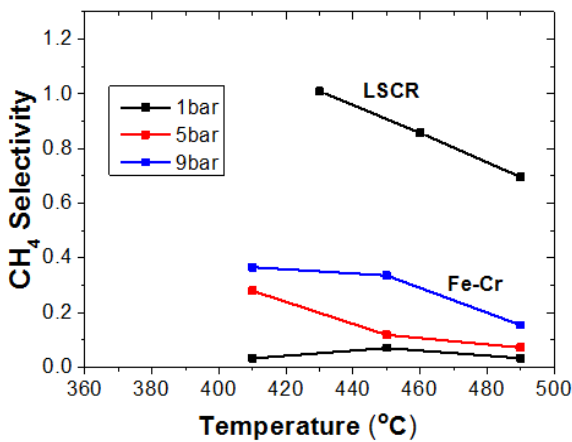


Fig. 10. CH₄ selectivity

철-크롬 촉매를 사용한 WGS 반응 실험에서는 석탄 가스화 공정에 사용하기 위해 개발된 페로브스카이트 구조 촉매인 LSCR(La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Ru_{0.05}O₃)과 비교시 CO 전환율은 60 % 정도로 비교적 낮았으나, 메탄화 반응이 5 bar 이하 450 °C 이상에서 10 % 대로 낮게 나타났다. LSCR촉매는 열역학 값에 근접한 CO 전환율을 보였으나 전환된 CO가 대부분 메탄화 되는 경향을 보였다. 따라서 철-크롬 촉매를 디젤개질 시스템에 적용하기 위해서는 5 bar 이하 450 °C 이상에서 운전해야함을 알 수 있다.

5.3 팔라듐 합금 수소분리막 투과실험 결과

팔라듐 합금 수소분리막 투과실험은 350 °C, 게이저 압력 1~7 bar 사이에서 수행하였다. 먼저 ATR 후단가스 조성에 대해 수소 투과실험을 실시하였는데, WGS 반응은 개질가스에 포함된 CO의 양만큼만 수소로 전환되며 열역학적으로 저온에서 더 잘 일어난다. 하지만 저온에서는 반응속도가 낮아 반응기 부피가 커지므로 한정된 탑재공간을 가진 수중 어플리케이션에 적용하는데 한계점이 생길 수 있을 것이다. 따라서 먼저 WGS 공정을 제거할 수 있는 가능성에 대해 확인해보고자 하였다.

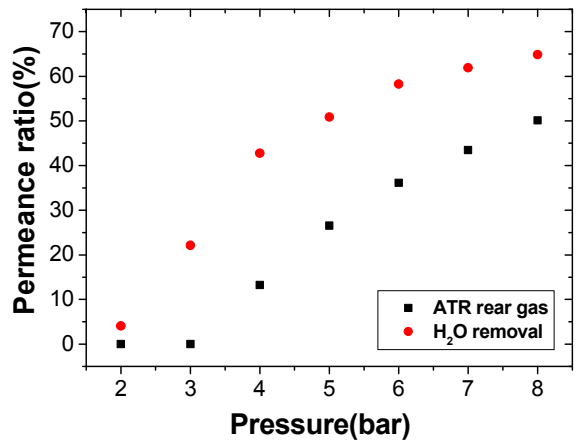


Fig. 11. H₂ permeability to ATR rear gas

실험 결과 수소분리막에서의 압력이 높아 질수록 수소투과율은 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 절대압력 8 bar 조건에서는 약 50 %의 투과율을 보였으며, 기액분리장치에 의해 수증기를 제거한 조건에서는 65 %에 가까운 투과성능을 나타내었다. 수증기를 제

거한 조건에서 투과성능이 증가한 이유로는 수증기가 개질가스에 40 %에 가까운 분압을 가지므로 수증기 제거에 따라 전체 수소 분압이 증가함에 따른 영향으로 보여진다.

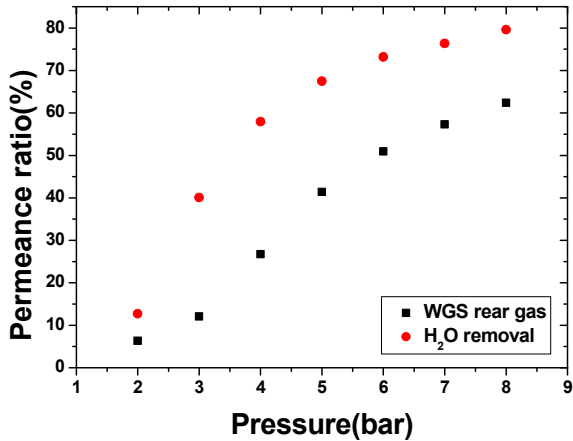


Fig. 12. H₂ permeability to WGS rear gas

WGS 후단가스 조성에 대한 수소분리막 투과실험을 진행한 결과 수소투과율이 최고 75 % 이상으로 확인되었다. 이 결과는 WGS 반응에 의해 전환된 수소의 분율이 높아져 이에 따라 수소분리막의 투과율이 증가된 것으로 판단된다. 따라서, 본 수소분리막을 활용한 디젤개질 시스템에서 최종단의 수소 수득률을 높으려면 WGS 공정이 필요하다는 결론을 도출할 수 있었다.

5.4 실험결과에 대한 고찰

자열개질 및 수성가스전환반응 실험에서는 르샤틀리에 원리에 의해 압력이 증가함에 따라 메탄화반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 5 bar 이상의 고압 실험 조건에서는 메탄화반응이 열역학적 평형 값에 비해 높게 나타났는데, 이는 압력이 증가함에 촉매반응 특성에 의해 메탄화 반응이 가속화된 것으로 추정된다. 수소분리막 투과 실험에서는 압력이 증가할수록 취급되는 가스 내 수소의 분압이 증가할수록 의해 수소 투과율이 높아지는 경향을 확인할 수 있었다. 가압 WGS 실험에서는 메탄화반응으로 인한 수소수득률 감소를 막기 위해 촉매작동범위 중 고온, 고압의 조건으로 운전하는 것이 설계하는 것이 요구된다. 또한 수소분리막은 장기성능만 확보된다면 350 °C,

9 bar 이상의 조건에서 운전하는 것이 바람직하나, 수소분리막의 종류에 따라 투과율을 고려하여 최적의 운전조건을 결정해야 될 것이다. 추가적으로 메탄생성률이 낮은 WGS 촉매의 선정과 수소투과율이 높은 수소분리막을 개발하는 것이 무엇보다도 중요할 것이라 판단된다.

6. 결론

본 연구에서는 고탄화수소 연료인 디젤을 개질하여 PEMFC를 구동시키기 위해 고순도의 수소를 생산하기 위한 새로운 시스템 제안하였다. 수소분리막을 적용하기 위해서는 시스템 전체에 가압환경이 조성되어야 하므로, 디젤 자열개질, WGS 반응을 가압하여 개질반응 특성을 확인하였다. 특히, 각 반응에서 압력이 높아질수록 메탄생성량이 열역학적 평형값과 큰 차이를 보임을 알 수 있었다. 또한 WGS 후단가스에 수소분리막을 적용하여 고순도의 수소가 수소투과율 75 % 이상으로 효과적으로 생산됨을 확인하였다.

후 기

이 연구는 대한민국해군 지원 및 산업통상자원부의 재원으로 전략산업 기술 개발 프로그램(10060209, 제선용 수소 제조 모델 및 적용 소재 개발 방안 수립)의 지원으로 수행되었음.

References

- [1] R. O. Hayre, S. W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals," John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [2] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained, Second Edition," Wiley, New York, 2003.
- [3] A. Mendez, T. Leo and M. Herreros, "Current State of Technology of Fuel Cell Power Systems for Autonomous Underwater Vehicles," Energies, Vol. 7, pp. 4976-96, 2014.
- [4] X. Wang, J. Shang, Z. Luo, L. Tang, X. Zhang and J. Li, "Reviews of Power Systems and Environmental

- Energy Conversion for Unmanned Underwater Vehicles,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, pp. 1958-70, 2012.
- [5] L. Kevin, R. Davies and M. Moore, “Unmanned Underwater vehicle Fuel Cell Energy/Power System Technology Assessment,” *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, Vol. 32, pp. 365-72, 2007.
- [6] C. H. Lee and J. T. Yang, “Modeling of the Ballard-Mark-V Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Power Converters for Applications in Autonomous Underwater Vehicles,” *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 3810-23, 2011.
- [7] L. R. H. Goodenough and A. Greig, “Hybrid Nuclear/Fuel Cell Submarine,” *Journal of Naval Engineering*, Vol. 44, pp. 455-71, 2008.
- [8] M. Z. Granlund, K. Jansson, M. Nilsson, J. Dawody, L. J. Pettersson, “Evaluation of Co, La, and Mn Promoted Rh Catalysts for Autothermal Reforming of Commercial Diesel,” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 154, pp. 384-94, 2014.
- [9] I. Kang, S. Yoon, G. Bae, J. Kim, J. Bae and D. Lee, “The Micro-Reactor Testing of Catalysts and Fuel Delivery Apparatuses for Diesel Autothermal Reforming,” *Catalysis Today*, Vol. 136, pp. 249-57, 2008.
- [10] I. Kang, “Study on Performance of Diesel Autothermal Reformer for Solid Oxide Fuel Cell,” Ph.D. Dissertation, KAIST, pp. 188-210, 2007.
- [11] S. Yoon, “Development of the Self-Sustaining Integrated Diesel Fuel Processor for Hydrogen Production and Solid Oxide Fuel Cell Operation,” Ph.D. Dissertation, KAIST, p. 187, 2011.
- [12] S. Yoon, I. Kang and J. Bae, “Suppression of Ethylene-Included Carbon Deposition in Diesel Autothermal Reforming,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 1844-51, 2009.
- [13] S. Yoon, I. Kang and J. Bae, “Effects of Ethylene on Carbon Formation in Diesel Autothermal Reforming,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 4780-8, 2008.
- [14] X. Zhang, G. Xiong and W. Yang, “A modified Electroless Plating Technique for Their Dense Palladium Composite Membranes with Enhanced Stability,” *Journal of Membrane Science*, Vol. 314, pp. 226-237, 2008.
- [15] F. Roa, J. D. Way, R. L. McCormick and S. N. Paglieri, “Preparation and Characterization of Pd-Cu Composite Membranes for Hydrogen Separation,” *Chemical Engineering Journal*, Vol. 93, pp. 11-22, 2003.
- [16] M. S. Islam, M. M. Rahman and S. Illias, “Characterization of Pd-Cu Membranes Fabricated by Surfactant Induced Electroless Plating(SIEP) for Hydrogen Separation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 3477-3490, 2012.