



LPG 연료용 비황분계 부취제의 적용성 연구

†김재곤* · 임의순 · 정충섭

한국석유관리원 석유기술연구소

(2014년 7월 8일 접수, 2014년 10월 27일 수정, 2014년 10월 28일 채택)

A Study on the Application of Sulfur-Free Odorant for LPG Fuel

†Jae-Kon Kim* · Eui Soon Yim · Choong-sub Jung

**Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority(K-Petro), Korea*

(Received July 8, 2014; Revised October 27, 2014; Accepted October 28, 2014)

요 약

일반적으로 황분계 부취제는 연료가스로 인한 가스중독, 발화, 폭발 등의 사고를 방지하고, 배출가스에 의해 연료 가스 누출의 즉각적으로 손쉽게 검출할 수 있도록 LPG, 그리고 도시가스와 같은 연료가스에 첨가 사용하고 있다. 본 연구에서는 기존의 황을 함유한 가스용 부취제를 대체하여 연료의 저황분화와 금속 부식성을 낮출 수 있는 LPG 연료용 비황분계 부취제 개발을 위하여 실험하였다. 비황분계 부취제는 황을 함유하지 않는 12개의 부취 물질을 선정하였으며, 직접 관능법에 의한 취질과 취기 평가를 실험하였다. 최종 선정된 혼합 부취물질은 methyl isovalerate, methyl acrylate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine이며, 이때 조성비는 50% : 40% : 10% 이다. 최종 비황분계 부취제(K-Petro S-Free)는 LPG 연료에 40 wt ppm 혼합하여 품질평가, 금속 부식성 평가 그리고 장기 안정성 평가를 실험하였다. 이 때 LPG 연료용 비황분계 부취제는 국내 LPG 연료의 품질기준을 모두 만족하였다. 또한 금속에 대한 부식성에는 영향이 없으며, 60일간의 장기 안정성 평가에서 LPG연료의 조성에 영향을 주지 않았다. 따라서 최종 선정된 비황분계 부취제(K-Petro S-Free)는 LPG 연료의 첨가제로서 가능성을 보여주고 있다.

Abstract - In general, sulfur containing odorants are added to fuel gases, such as LPG, and city gas, to prevent gas poisoning, ignition, explosion, or other accident caused by fuel gases, and to enable immediate and easy detection of fuel-gas leakage by emitting an offensive smell. In this study, sulfur free odorant for low sulfur fuel and prevention of metal corrosion were developed to replace current sulfur containing odorant for gas fuel. They were selected from 12 odorant containing non-sulfur organic compounds and evaluated by odor olfactory method (odor quality, odor intensity). Finally, selected mixture odorants were methyl isovalerate, methyl acrylate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine with blending ratio of 50% : 40% : 10%. Final Sulfur free odorant was added 40 wt ppm in LPG fuels and evaluated fuel quality characteristics, metal corrosion test and long term stability of LPG fuel. It were limit in current LPG fuel standard in fuel quality characteristics. Final Sulfur free odorant also had no influence on metal corrosion and long term stability test with 60 days by adding in LPG fuels. Finally, they were shown to be warning agent candidates to reduce sulfur content and metal corrosion for LPG fuel.

Key words : LPG, odorant, sulfur free, warning agent

†Corresponding author: jkkim@kpetro.or.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

최근 친환경 연료 및 신재생에너지 확대보급에 따라 국내 자동차용 휘발유, 경유 및 액화석유가스(Liquefied Petroleum Gas, LPG) 등 수송용 연료의 법상 품질기준 내 황분 함량도 저황분화 또는 Sulfur free (10 mg/kg) 추세이다[1]. 이에 따라 국내에서도 1991년부터 자동차 연료에서 기인되는 오염물질을 저감하기 위해 자동차용 휘발유 및 경유에 대해 품질기준을 강화하였다. 또한 국내 자동차용 LPG의 품질기준은 2000년 10월에 처음으로 제정되었으며, LPG 연료 내의 황분 품질기준[2]은 초기 2,000 ppm 이하로 제한되었지만 단계적으로 강화되어 2009년부터 40 ppm 이하로 규정하고 있다.

LPG, 도시가스, 공업용 가스 또는 천연가스(natural gas) 등의 연료가스는 냄새가 적기 때문에 이것들은 누설되어도 감지할 수 없고, 인화, 폭발 또는 중독 등의 재해를 일으키는 우려가 있었다. 이러한 연료가스 누출이 발생할 경우 그것을 인간의 후각으로 용이하게 감지하고 사고를 미연에 방지하기 위하여 부취제가 첨가되고 있다[3-4]. 현재 국내에서 사용되고 있는 LPG 부취제는 황분계인 EM (Ethyl mercaptan), CP 630 (Methylethyl sulfide, Dimethyl sulfide, tert-Butyl Mercaptan) 및 vigileak 7030 (Dimethyl sulfide, tert-Butyl Mercaptan) 등의 비점이 높고 기화성이 낮은 황 화합물들을 사용하고 있다[5-6]. 이들 부취제는 대부분 황화합물로 구성되어 있어, LPG에 첨가 시 추가적으로 황 함량을 증가시키고 있다. 이러한 황분계 부취제는 연료가스에 첨가되어 폭넓게 사용되고 있으나, 황 화합물인 부취제에서 기인된 황분이 대기 중으로 아황산(sulfur dioxide)로 배출되어 대기오염의 원인이 되고 있으며, 차량의 연료시스템과 연료공급 시설에서 금속부식을 초래할 수 있다. 또한 연료전지 등의 LPG를 사용하는 새로운 기기 등이 개발되고 있는데 종래의 황분계 부취제를 사용할 경우 부취제를 제거해야 하는 문제점을 안고 있다[7-9]. 따라서 이러한 문제점을 극복할 수 있는 황이 포함되어 있지 않은 비황분계 부취제의 개발에 대한 필요성이 대두되고 있으며, 현재 유럽 및 일본 등에서 개발하고 있거나 사용되고 있다[10].

본 연구에서는 세계적인 수송용 연료의 저황분화 추세와 차량의 연료시스템과 연료공급 시설에서 황함량과 금속부식을 줄여 줄 수 있는 LPG 연료용 비황분계 부취제의 개발을 위하여 후보물질들을 선정하였다. 이러한 비황분계 부취물질들은 부취특성인 취질(odour quality) 및 취기(odour intensity)는 직접 관

능법 평가와 품질평가, 금속 부식성 평가 그리고 부취물질 첨가에 따른 LPG 연료의 안정성 평가를 통하여 LPG 연료용 비황분계 부취제로서 가능성을 실험하였다.

II. 실험장치 및 실험

2.1. 부취물질

본 연구에서는 가스용 비황분계 부취제로서 가능성이 있을 것으로 유기화합물로부터 후보 부취물질을 선정하였다. 선정에 있어 가장 중요한 요소는 80 °C 전후 저비점, 구성원소(C, H, O 위주), 최소인자강도, 취기강도 및 취질 등으로 물질 데이터베이스 및 물질 특허 검색을 통해 후보물질을 선정 하였다. 후보물질로부터 물리·화학적 특성, 부취특성 및 부식성 등을 고려하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 12개를 선정하였다

2.2. 부취물질 평가 판정인 선정

비황분계 부취 후보물질에 대한 취질 및 취기 측정방법은 세계적으로 인간의 후각을 이용한 직접 관능법이 범용적이어서 본 연구에서는 판정인(panel)을 통한 직접 관능법에 의해 실험하였다. 부취 후보물질에 대한 직접 관능법에 의한 취질 및 취기강도 평가를 위한 패널선정을 위하여 acetic acid(1.0무계%), trimethylamine (0.1무계%), phenol (1.0 무계%)의 3 종류 시험액을 사용하였다. 거름종이(길이 14 cm, 폭 7 mm) 4매를 1조로 하여 그 중 3매는 냄새나는 용액, 나머지 1매는 유동과라판에 약 1 cm 정도 길이로 5분 동안 담가둔다. 4매 1조의 거름종을 건강한 피검자에게 주어 냄새가 나는 거름종이 3매를 선택하게 3종류의 시험액을 모두 알아내는 사람을 판정인으로 선정한다.

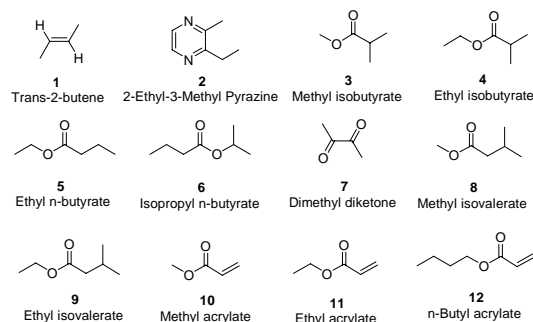


Fig. 1. Candidates of sulfur free odorant.

Table 1. The grade of odor quality by panel

Grade	Description
+4	Extremely unpleasant
+3	Very unpleasant
+2	unpleasant
+1	somewhat unpleasant
0	Average
-1	Somewhat pleasant
-2	Pleasant
-3	Very unpleasant
-4	Extremely pleasant

Table 2. The grade of odor intensity by panel

Grade	Description
0	Odorless
1	Slight smell, but identified
2	Easily noticed and can be identified
3	obvious smell
4	Strong smell
5	Extremely strong smell

2.3. 부취물질 평가

부취물질의 취질과 취기강도 평가는 패널에 의해 판정될 때는 안전성을 고려하고, 공기 중에 누설 될 때 인지할 수 있는 정도를 파악하므로 질소상태에서 실시하였는데 이는 국제적으로 행하여지고 있는 방법 중 하나이다. 후드 안에서 3 L 가스백 에 50 % 정도 질소가스를 주입 한 후 각각의 조성으로 제시된 비황분계 부취제를 마이크로 주사기를 이용하여 3 µL 넣고 가스백에 추가로 80 % 정도까지 질소 가스로 채우고 25 °C에서 24시간 안정화 시켰다. 부취제가 가스백 안에서 완전히 포화되어 안정화 시킨 후, 13명의 패널들에 의해 먼저 비교군으로 EM를 9단계 취질 평가법(Table 1)과 6단계 취기강도 평가법(Table 2)에 의해 동시에 측정후, 비황분계 부취물질 12종에 대해 실험하였다. 모든 측정값은 3회의 평균값으로 사용되었다.

2.4. 부취물질의 금속 부식성 평가

부취물질의 금속부식성 평가는 LPG연료의 품질

Table 3. The composition of LPG fuel in this experiment

Composition	LPG composition (mol%)
Ethane	0.42
Propane	23.17
iso-Butane	27.14
n-Butane	48.44
iso-Butene	0.26
iso-Pentane	0.57

기준 항목에 있는 동관부식평가는 한국산업규격 KSM 6251 시험방법에 따라 평가하였다. 또한 부취물질은 LPG 차량 연료계통에 많이 사용되고 철, 니켈, 구리 및 알루미늄의 4종을 사용하였다. 장기 금속 부식성 평가는 최종 비황분계 부취제를 40 wt ppm 첨가한 겨울용 LPG를 제조 하여 항온조의 온도 40 °C에서 30일간 4종의 금속을 침지시켜 표면과 무게 변화를 측정하였다.

2.5. 부취제 첨가에 따른 LPG 연료 안정성 평가

부취물질의 첨가(40 wt ppm)에 따른 LPG 연료의 영향성을 알아보기 위한 사용한 LPG 연료의 조성분포는 Table 3과 같다. LPG 연료의 조성변화는 KSM ISO 7941 시험방법에 따라 GC에 의해 1주 단위로 8주간 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

가스용 비황분계 부취제의 개발을 위하여 부취물질 후보물질을 선정하여 직접관능법 평가(취질 및 취기강도), 금속 부식성 평가 그리고 부취물질 첨가에 따른 LPG 연료의 안정성을 평가 하였다.

3.1. 부취물질 평가

비황분계 부취제 후보물질 12종에 대해 9단계 취질 평가법(Table 1)과 6단계 취기강도 평가법(Table 2)에 의해 부취특성을 동시에 측정하였다. 이러한 각 패널들이 직접관능에 의한 취질과 취기강도의 평가 결과를 종합하여 Table 4에서 각 부취물질의 상대적인 성능을 비교 하였다.

Table 4에서 보는 바와 같이 평가대상 부취물질 중 2-ethyl-3-methyl pyrazine (2), methyl isovalerate (8), methyl acrylate (10), ethyl acrylate (11) 4

Table 4. Result of odor property using single odorant

Odorant Number	Odor quality	Odor intensity
1	+	+
2	+++	+++
3	++	++
4	+++	++
5	++	++
6	++	++
7	+	++
8	+++	++++
9	++	++
10	+++	+++
11	+++	+++
12	++	+

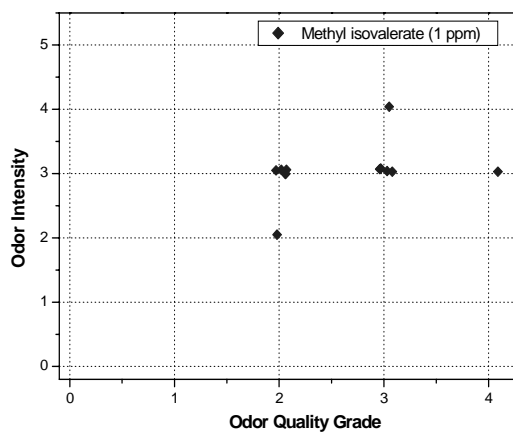
* + : good, ++ : very good, +++ : excellent

Table 5. Physical and chemical property of final single odorant

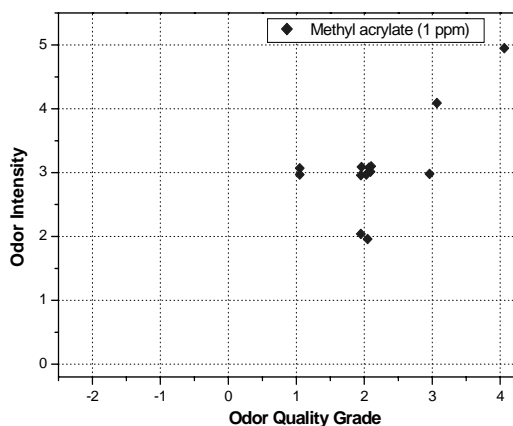
No.	Odor materials	b.p(°C)	status
1	Methyl isovalerate	115	liquid
2	Methyl acrylate	80.35	liquid
3	Ethyl acrylate	99.85	liquid
4	2-Ethyl-3-methyl pyrazine	120	liquid

종이 비교적 우수한 취질 및 취기강도 특성을 지녔다. 특히 methyl isovalerate는 가장 우수한 취기 특성을 보여 주었다. Fig. 2에서는 methyl isovalerate (8), methyl acrylate (10)의 9단계 취질 평가법과 6단계 취기강도 평가 결과를 보여주고 있다. Table 5에서는 우수한 부취특성을 보인 4종 부취물질의 물성을 나타내고 있는데 모두 액체이며, 끓는점은 80 ~ 120 °C이었다.

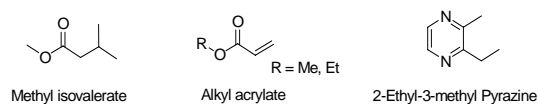
우수한 부취특성을 지닌 위 4종의 단일 부취물질 사용하여 보다 우수한 부취특성과 안정성을 갖기 위해 혼합 부취물질 조제하여 6인의 패널에 의한 취질(9단계) 및 취기강도(6단계) 직접관능 평가 실시를 실시하였다. 부취 후보물질 4종을 가지고 보다 우수한 부취특성과 부취물질의 화학적 안정성을 갖기 위



(a) Methyl isovalerate



(b) Methyl acrylate

Fig. 2. Evaluation of odor intensity and odor quality using single odorant by panel.**Fig. 3.** Candidates of final sulfur free odorant.

해 methyl isovalerate, alkyl acrylate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine을 기저로 하여 다양한 조성비로 혼합 부취시료를 조제하였다(Fig. 3).

단일성분 부취물질의 취질 및 취기강도 평가에서 우수하게 평가된 methyl isovalerate 성분을 반드시 함유하고 나머지 alkyl acrylate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine와의 조성비를 조절하여 최적 혼합비율을 도출 하였다. Case 1과 Case 2 부취물질의 조성으로

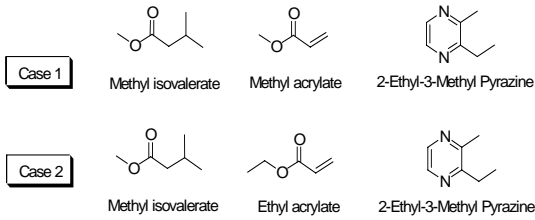


Fig. 4. Odor evaluation on case of final sulfur free odorants.

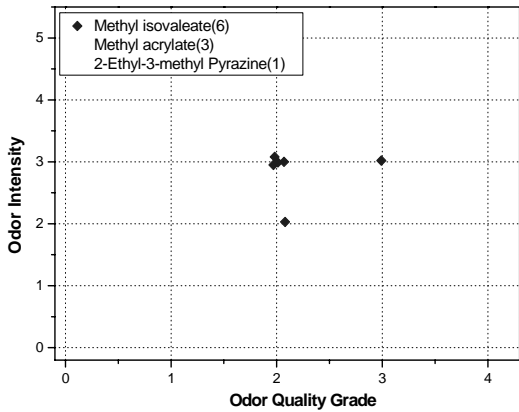


Fig. 5. Evaluation of odor intensity and odor quality using mixture odorants.

최적 혼합비율(%)은 60% : 30% : 10% ~ 30% : 60% : 10%에서 각각 취질 및 취기강도에 의한 직접 관능법에 의해 평가하여 결정되었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 다양한 조성으로 직접 관능법에 의한 취질 및 취기강도 평가결과, case 1(methyl isovalerate, methyl acrylate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine)이 case 2(methyl isovalerate : ethyl acrylate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine)보다 더 우수한 취질 및 취기강도를 나타내었다.

최종적으로 Case 1의 methyl isovalerate : methyl acrylate : 2-ethyl-3-methyl pyrazine 50% : 40% : 10% 조성비 일 때 비교적 우수한 취질 및 취기강도를 보였다(Fig. 5). 이는 Case 1의 methyl acrylate의 부취성이 methyl isovalerate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine에 혼합되어 질 때 Case 2의 ethyl acrylate보다 우수하기 때문일 것으로 사료된다. 따라서 Case 1을 K-Petro S-Free로 명령하였으며, 상온에서 무색 투명 하며, 평균 분자량은 108, 비중은 0.58(15℃), 인화점은 7℃, 증기압은 79 ℃(25℃) 등의 물성을 지니

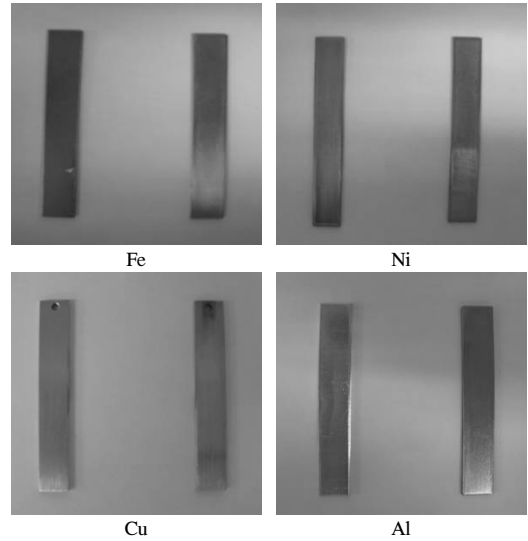


Fig. 6. Metal surface (left : before testing, right : after testing) of long term corrosion test using K-Petro S-Free odorant.

고 있다. 따라서, 최종적으로 methyl isovalerate : methyl acrylate : 2-ethyl-3-methyl pyrazine (조성비 = 50% : 40% : 10%)로 구성된 비황분계 부취제인 K-Petro S-Free를 사용하여 금속 부식성 평가, LPG 연료의 안정성 평가를 실시하였다.

3.2. 금속부식성 평가

현행 LPG 연료용 황분계 부취제의 문제점 중 하나가 LPG 연료 내에 수분이 존재할 경우, 수분에 녹아 아황산으로 되어 차량 연료시스템의 부식성을 유발하는 하는 것이다. 이러한 관점에서 최종 비황분계 부취제의 금속 부식성 평가는 매우 중요하다고 할 수 있다. 따라서 LPG 연료의 품질기준 상의 평가 항목 중 동판부식을 수행 한 결과 동판 표면의 변색이 없이 품질기준을 만족하였다(Fig. 6).

또한, 철, 니켈, 구리 및 알루미늄의 4종인 다양한 금속을 사용하여 가혹한 조건에서 장기 금속 부식성 평가를 실시하였다. 즉, 비황분계 부취제인 K-Petro S-Free를 40 wt ppm 첨가한 겨울용 LPG 연료를 제조 하여 항온조의 온도 40 ℃에서 30일간 침지시켰다. 철, 니켈, 구리 및 알루미늄의 무게변화는 0.06 ~ 0.001 %로 미비하여 최종 비황분계 부취제는 금속부식에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다(Fig. 6와 Table 6).

Table 6. Metal change of long term corrosion test using K-Petro S-Free odorant for 30 days

Item	Rate of weight change after metal corrosion test							
	Fe		Ni		Cu		Al	
	0 day	30 days	0 day	30 days	0 day	30 days	0 day	30 days
weight (g)	13.7668	13.7698	12.5442	12.5483	26.7852	26.7853	4.8291	4.8900
Rate of change (%)	0.003		0.004		0.001		0.060	

Table 7. Fuel quality of long term fuel stability test using K-Petro S-Free odorant

Item		Fuel	LPG standard		Base LPG	K-Petro S-Free
			summer	winter		
Composition (mol %)	C3-hydrocarbon	max. 10	15~35	21.48	21.45	
	C4-hydrocarbon	min. 85	min. 60	78.24	78.27	
	Butadiene	max. 0.5	-	-	-	
Sulfur content (wt ppm)		max. 40	2.3	2.3		
Vapor pressure (40°C, MPa)		max. 1.27	0.57	0.57		
Density (15°C, kg/m ³)		500 ~ 620	562	562		
Residue (ml)		max. 0.05	max. 0.05	max. 0.05		
Copper strip corrosion (40°C, 1h)		max. 1	max. 1	max. 1		

3.3. 부취제 첨가에 따른 LPG 연료 안정성 평가
비황분계 부취제 K-Petro S-Free가 LPG 연료의 첨가제로 사용하기 위해서는 LPG에 혼합하여 장기간 저장하여 LPG 연료조성에 화학적 변화의 영향을 주지 않아야 한다. 현행 LPG 연료의 품질기준에 부합하는 겨울용 LPG 연료를 바탕으로 사용하여 부취제 첨가에 따른 LPG 연료의 영향을 알아보기 위

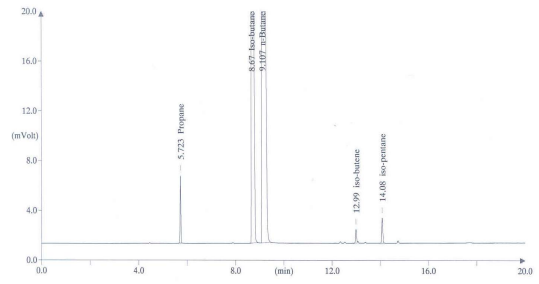
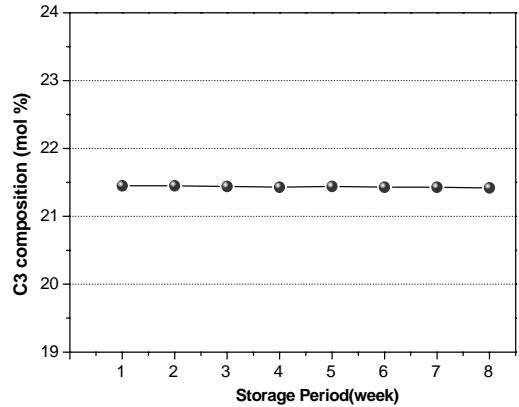
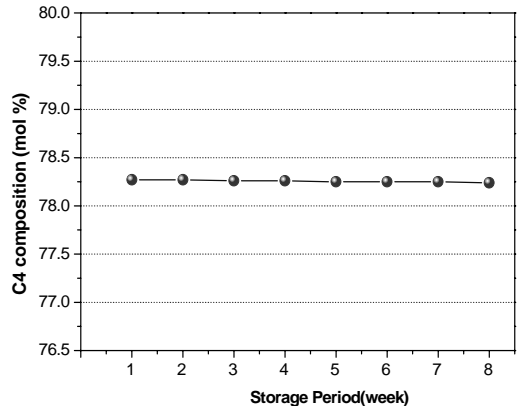


Fig. 7. GC chromatogram of LPG fuel with K-Petro S-Free odorant.



(a) C3 composition change in LPG fuel



(b) C4 composition change in LPG fuel

Fig. 8. Long term fuel stability test of in LPG fuel with K-Petro S-Free odorant.

해 안정성 평가를 실시하였다. 따라서 겨울용 바닷물 LPG 연료를 50 L 철 재질 저장용기에 넣고 K-Petro

S-Free를 40 wt ppm을 첨가하여 LPG 조성변화에 대하여 장기 저장안정성을 평가하였다. 이는 현행 국내 LPG 연료 내의 황 함량 품질기준이 40 wt ppm 이하이기 때문이다.

장기 저장안정성 평가는 1주 단위로 조성변화를 GC를 사용하여 60일간 모니터링 분석하였다. 먼저 Table 6은 비황분계 부취제 K-Petro S-Free(40 wt ppm)를 겨울용 LPG 연료에 첨가에 따른 품질평가 결과를 보여주고 있다. 즉, Fig. 7에서 보는 바와 같이 비황분계 부취제 K-Petro S-Free 혼합에 따라 LPG 연료의 GC에 의한 분석결과를 보여 주고 있는데 조성에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 Table 6에서 조성 외 기타 5개 항목에도 큰 영향 없이 주지 않고 품질기준을 모두 만족하고 있음을 알 수 있다. 특히 황 함량에 있어 바당시료의 황함량은 2.3 wt ppm이었는데, 황 성분을 갖지 않는 비황분계 부취제 K-Petro S-Free 첨가에 따라 황 함량이 변화가 없음을 알 수 있다.

Fig. 7은 비황분계 부취제 K-Petro S-Free 첨가에 따른 겨울용 LPG 연료의 60일간의 장기저장에 따른 C3와 C4의 함량변화를 나타내었다. 비황분계 부취제 K-Petro S-Free 첨가에 따른 겨울용 LPG 연료의 C3와 C4 함량은 초기 21.45 mol %, 78.27 mol % 대비 각각 0.03 mol %, 0.04 mol %로 미미하게 감소하였다. 따라서 장기 저장안정성은 비황분계 부취제 K-Petro S-Free의 첨가에 따른 LPG 조성변화가 실험적 오차 수준으로 미미하여 안정적인 것으로 평가되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 LPG 연료의 황 함량과 금속부식을 줄여 줄 수 있는 비황분계 부취제의 개발을 위하여 실험한 부취특성, 금속 부식성 평가 및 부취물질 첨가에 따른 LPG 연료의 안정성 평가에 대해 아래와 같이 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 황을 함유하지 않은 12개의 부취 후보물질을 직접관능법에 의한 취질과 취기의 부취평가를 통하여 methyl isovalerate, alkyl acrylate, 2-ethyl-3-methyl pyrazine가 우수한 부취특성을 보여 주었다.

(2) 우수한 부취특성과 부취물질의 화학적 안정성을 갖기 위해 혼합 부취물질(K-Petro S-Free) methyl isovalerate : methyl acrylate : 2-ethyl-3-methyl pyrazine 50% : 40% : 10% 조성비 일 때 비교적 우수한 취질 및 취기강도를 보였다.

(3) 비황분계 부취제 K-Petro S-Free를 40 wt ppm

첨가한 겨울용 LPG 연료를 제조 하여 철, 니켈, 구리 및 알루미늄의 가혹한 부식성을 평가한 결과, 모두 무게 증감률은 0.06 ~ 0.001 %로 미비하여 금속부식에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

(4) 비황분계 부취제 K-Petro S-Free 혼합에 따라 LPG 연료의 품질평가 결과, 조성에는 큰 변화가 없었으며, 또한 기타 5개 항목에도 큰 영향 없이 주지 않고 모두 현행 LPG 연료의 품질기준을 모두 만족하고 있음을 알 수 있다. 특히 황 함량에 있어 바당시료의 황함량은 2.3 wt ppm이었는데, 황성분을 갖지 않는 비황분계 부취제 K-Petro S-Free 첨가에 따라 황 함량이 변화가 없음을 알 수 있다.

(5) 비황분계 부취제 K-Petro S-Free 첨가에 따른 겨울용 LPG 연료의 60일간의 장기 저장안정성은 비황분계 부취제 K-Petro S-Free의 첨가에 따른 LPG 조성변화가 실험적 오차 수준으로 미미하여 안정적인 것으로 평가 되었다

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 “중소형 LPG 상용차 기술개발” 사업의 일환으로 지원되어 수행되었으며, 관계자 여러분께 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Thérèse, S., Elena, L., “Overcoming barriers to the implementation of alternative fuels for road transport in Europe”, Journal of Cleaner Production, 16, 577-590, (2008)
- [2] Fuel quality standard of LPG in Korea, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, <http://www.kpetro.or.kr/sub.jsp?MenuID=m2as402>
- [3] Arthur, R. K and Arun, V., “Measurement of Odorant Levels in Natural Gas”, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15(1), 59-63, (1976)
- [4] Marvin, L. W., John, W. G., Faye, O. C and Dennis, W. B., “Odorant Evaluation : A Study Ethanthiol and Tetrahydrothiophene as Waring agents in Propane”, Environmental Science & Technology, 12(12), 1285-1288, (1978)
- [5] De wild, J. D., Nyqvist, R. G., De Bruij F. A and Stobbe, E. R., “Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for fuel cell-based combined heat and power applications”, Journal of Power Sources, 159, 995-1004, (2006)

- [6] Lee, S. H., Song, T. Y., Baek, Y. S., "Optimization of Odor Concentration by Operation of Small Station Odorizer", KIGAS, 5(3), 36-44, (2001)
- [7] Frank, G., Kerstin, K and Rainer, R., "Sulfur-Free Odorization with Gasodor S-Free-a Aeviw of the Accompanying Research and Development Activities", Energy & Fules, 21, 3322-3333, (2007)
- [8] Imamura, D., Akai, M and Watanabe, S., "Exploration of Hydrogen Odorants for Fuel Cell Vehicles", Journal of Power Sources, 152, 226-232, (2005)
- [9] Cui, H., Tum, S. Q and Reese, M. A., "Removal of sulfur compounds form utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons", Catalysis Today, 139, 274-279, (2009)
- [10] Ruzsanyi, V., Sielemann, S and Baumbach, J. I., "Detection of sulfur-free odorants in natural gas using ion mobility spectrometry", Journal of Environmental Monitoring, 9, 61-65, (2007)