

## 이금속성 형태 몰리브덴 촉매를 이용한 질소화합물의 반응속도 연구

안 범 수<sup>†</sup>

대진대학교 자연과학대학 화학과  
(2005년 7월 18일 접수 ; 2005년 10월 4일 채택)

### A Study on the Reaction Kinetics of Nitrogen Compounds over Bimetallic Molybdenum Catalysts

Beom-Shu Ahn<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Dae-Jin University, Pocheon 487-711, Korea  
(Received July 18, 2005 ; Accepted October 4, 2005)

**Abstract** : It is interesting to discover the reaction kinetics of the newly developed molybdenum containing catalysts. The dissociation/adsorption of nitrogen on molybdenum surface is known to be structure sensitive, which is similar to that of nitrogen on iron surface. The rates over molybdenum nitride catalysts are increased with the increase of total pressure. This tendency is the same as that for iron catalyst, but is quite different from that for ruthenium catalyst. The activation energies of the molybdenum nitride catalysts are almost on the same level, although the activity is changed by the addition of the second component. The reaction rate is expressed as a function of the concentration of reactants and products. The surface nature of  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  is drastically changed by the addition of alkali, changing the main adsorbed species from  $\text{NH}_2$  to  $\text{NH}$  on the surface. The strength of  $\text{NH}_x$  adsorption is found to be changed by alkali doping.

**Keywords** : reaction kinetics, bimetallic molybdenum catalyst, activation energy, reaction rate.

#### 1. 서론

몰리브덴 금속은 질소원자와 반응하여 질화물을 만드는 것으로 알려져 있으나 몰리브덴을 포함하는 촉매의 질소화합물에 대한 반응에 대하여는 철이나 다른 금속에 비해, 별로 연구되어

있지 않다[1,2]. 몰리브덴 질화물을 만들어 질소화합물에 대한 반응성을 조사한 결과 매우 활성이 있으며 안정하다는 것을 알 수 있었다. 공업적으로 높은 압력에서는 철 촉매가 많이 이용되어 왔다. 질소와 산소의 반응에서 반응의 평형성 때문에 고압이 필요하다. 반응속도는 철 촉매의 경우 반응차수가 양이므로 높은 압력에서 반응속도가 빠르다[3,4]. 루테튬 촉매에서 반응차수는 수소에 대해 가끔은 마이너스이므로 이

<sup>†</sup> 주저자 (e-mail : bsahn@daejin.ac.kr)

때는 압력이 높아도 반응속도는 증가하지 않는다[5]. 철촉매에서 반응차수는 암모니아에 관하여 마이너스가 되기 때문에 반응의 후반부에서 암모니아의 압력 영향을 받아 낮은 효율을 가져온다. 이와 같은 경우는 루테튬 촉매에서는 크지 않은데, 이것은 마이너스 반응차수가 크지 않기 때문이다. 그러므로 새로운 반응촉매에 대한 반응속도 연구는 반응메카니즘의 응용, 반응기의 설계, 반응조건 결정 등에 매우 중요하다. 반응속도는 반응물의 농도와 생성물의 함수이다[6-8]. 일반적으로 질소의 반응차수는 질소화합물 반응이 속도 결정 단계이기 때문에 일정하나, 수소와 암모니아의 반응차수는 여러 촉매에서 달라진다[9-11]. 철 촉매에서 수소 반응차수는 플러스이고 암모니아의 차수는 마이너스인데, 이것은 수소, 암모니아와 평형에 있는 질소원자의 흡착이 매우 강하기 때문이다[12,13]. 반면 루테튬은 수소를 강하게 흡착하는 대신 질소는 약하게 흡착한다[14,15]. 이와같은 현상은 보조제나 지지체 등에 의해서도 나타났다. 루테튬을 포함하는 새로운 촉매의 반응속도에 대해 알아보는 것은 매우 흥미로운 것이다[16-18]. 몰리브덴 표면에 질소가 흡착-해리하는 것은 철의 경우에서와 마찬가지로 표면 구조에 민감하다. 몰리브덴 촉매반응의 반응속도를 조사하고 알칼리 보조제의 영향에 대해서도 연구하고자 한다.

## 2. 실험

몰리브덴 질화물의 전구체로 삼산화 몰리브덴, 코발트-몰리브덴 이금속 질화물의 전구체로 코발트-몰리브덴 수화물이 각각 사용되었다. 질산코발트 수용액에 암모늄-몰리브덴을 가열, 교반하면서 첨가하였다. 자주빛 색의 고체를 여과하고 증류수와 에탄올로 씻은 후 100°C에서 12시간 건조하였다. 니켈-몰리브덴 이금속 산화물과 철-몰리브덴 이금속 산화물은 각각의 질화물 전구체로부터 합성되었다. 이들은 코발트의 경우와 유사하게 만들어지는데 옅은 녹색을 띠는 니켈-몰리브덴 산화물은 질산니켈의 수용액을 암모늄-몰리브덴 용액에 가하고 교반하면서 가열하였다. 고체 생성물을 거른 후 증류수와 에탄올로 씻고 100°C에서 건조하였다. 질산칼륨, 질산세슘은 증진제로 사용되었다. 이들 알칼리

금속의 증진제들은 코발트-몰리브덴 용액에 K/Mo 비율이 몰비로 0.3, Cs/Mo는 몰비로 0.1이 되도록 하였다. 큰 표면을 갖는 몰리브덴 질화물은 산화물 전구체를 암모니아 분위기에서 통과시켜 얻었다. 코발트-몰리브덴 질화물, 니켈-몰리브덴 질화물, 그리고 철-몰리브덴 질화물은 각각의 이금속 산화물로 부터 흐르는 암모니아 기체속에 통과시켜 얻었다.

암모니아의 합성은 300°C, 0.1MPa에서 질소와 수소를 50ml/min의 속도로 흘러 보내면서 진행하였다. 촉매는 0.3g 사용하였으며 합성 데이터는 촉매가 안정되었다고 생각되는 때부터 얻었다. 암모니아 수득율은 묽은 황산 수용액의 전도도 감소를 측정함으로써 계산하였다. 여기서 반응기로부터 나오는 기체는 묽은 황산 수용액을 통과하도록 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 높은 압력에서의 암모니아 합성

네 종류의 몰리브덴 촉매에 대한 반응속도를 전체 압력의 변화 관계로 나타내면 Fig. 1과 같다. 암모니아 합성은 이들 촉매 모두에서 전체 압력을 증가시켰을 때 속도도 증가 함을 알 수 있다. CoMoN, NiMoN, FeMoN, Mo<sub>2</sub>N 촉매를 400°C (3.0MPa)에서 반응시켰을 때 반응속도는 각각 4800, 2200, 1600, 800 μmol h<sup>-1</sup> g cat<sup>-1</sup>로 나타났다. 특히 높은 압력에서 CoMoN 촉매가 매우 높은 속도를 나타내었다.

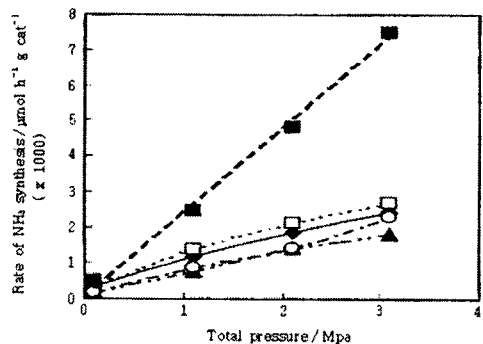


Fig. 1. Reaction rates over molybdenum catalysts as a function of total pressure. CoMoN(◆), FeMoN(△), NO<sub>3</sub>N(●), NiMoN(◇).

암모니아 합성을 400°C에서 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N 촉매에 대해 전체 압력의 변화 관계로 나타낸 그림(Fig. 2)을 보자. 첫째 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N을 비교하면 0.1MPa에서 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N의 경우가 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용했을 때보다 반응 속도가 더 높음을 알 수 있다. 전체적으로 압력이 증가하면서 반응속도도 증가하였다. 그러나 반응속도 차이는 3.1MPa에서 0.1MPa 보다 더 작게 나타났다. 철 촉매는 높은 압력에서 코발트 촉매보다 더 활성이 있는 것처럼 보인다. Cs2 촉매는 낮은 압력에서 비활성된 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N보다 낮은 값을 보이거나 높은 압력에서는 훨씬 높은 값을 나타내었다. K30 촉매에서 비활성화된 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N와 비교했을 때 전체적으로 낮은 값을 보이는데 이는 표면적의 차이 때문으로 믿어진다. Cs2 촉매는 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N에 비해 높은 압력에서 매우 큰 값을 보였다.

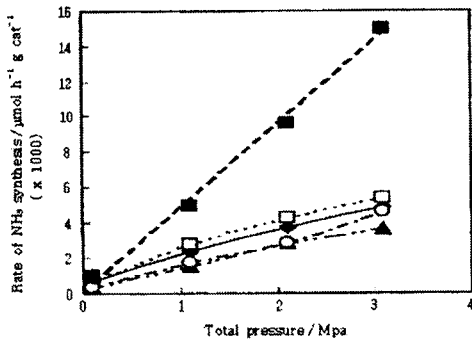


Fig. 2. Reaction rates over Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N catalysts.

Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N (◆), K30 (▲), Cs2 (□).

평형상수 K<sub>p</sub>의 log 값은 400°C에서 1.7로 나타났는데 이 평형상태에서 암모니아의 농도는 0.1, 1.1, 2.1, 3.1MPa에서 각각 0.7, 6.4, 11.0, 14.9로 나타났다. 그러므로 이 반응조건에서 최대 반응속도를 암모니아 농도로부터 계산하면 각각 2610, 24000, 39900, 52100 μmolh<sup>-1</sup>g-cat<sup>-1</sup>로 나타났다. Cs2 촉매에서의 반응속도와 각 압력에서 최대 반응속도와의 비율은 약 30% 차이를 나타내었다.

### 3.2. 반응 속도

암모니아 반응에 대한 속도식은 다음과 같은 형태로 표현될 수 있다.

$$r = k_1 P^n (N_2) P^h (H_2) P^a (NH_3)$$

r은 암모니아 합성속도, n, h, a는 각각 질소, 수소, 암모니아의 반응차수를 나타낸다.

q를 기체흐름, w를 촉매의 무게, y<sub>0</sub>를 혼합기체에서의 암모니아 농도라고 하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$q y + r dw = q (y + dy)$$

$$\left(\frac{1}{q}\right) dw = \left(\frac{1}{r}\right) dy$$

윗식을 적분형태로 바꾸면 아래와 같다.

$$\frac{w}{q} = f\left(\frac{1}{r}\right) dy$$

$$r_0 = \left(\frac{1}{w}\right) \frac{dy_0}{d(1/q)}$$

실제 측정에서 촉매의 무게는 변하지 않고, 기체의 유속이 변하므로 다음과 같은 촉매에 대한 선형 관계식을 얻을 수 있다.

$$m \log y_0 dy_0 = \log C - \log q$$

$$m y_0^{(m-1)} dy_0 = C d(1/q)$$

$$r_0 = \left(\frac{1}{w}\right) \left(\frac{C}{m}\right) y_0^{(1-m)}$$

따라서 암모니아에 대한 반응차수 a는 (1-m)으로 부터 얻을 수 있다.

수소에 대한 반응차수 h는 위식에서 수소의 부분압을 변화 시키면서 결정될 수 있다. 질소의 반응차수 n도 같은 방법으로 얻을 수 있다. 암모니아 농도와 무관한 C는 수소와 질소 압력의 함수이다. 그러므로 n, h, a의 차수는 실험적으로 결정될 수 있다.

반응물 기체인 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He은 다양한 속도로 흘러 보냈다. 반응속도식을 나타내면 아래와 같다.

$$C = k_2 P^h(H_2) P^h(N_2)$$

$$C = k'_2 P^h(H_2)$$

$$\log C = \log k'_2 + h \log P(H_2)$$

$$C = k''_2 P^n(N_2)$$

$$\log C = \log k''_2 + n \log P(N_2)$$

**3.3. 활성화 에너지와 반응차수**

Co-Mo-N, Ni-Mo-N, Fe-Mo-N, Mo<sub>3</sub>N 촉매들에 대한 Arrhenius 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. 활성화 에너지(Ea)를 이 그래프로부터 계산한 값을 보면 Co-Mo-N, Ni-Mo-N, Fe-Mo-N, Mo<sub>3</sub>N 촉매에 대해 각각 13.5, 12.7, 11.2, 12.4 kcal/mol<sup>-1</sup> 이었다. 질화몰리브덴의 활성화는 활성화에너지의 변화 없이 다른 전이 금속을 도입하므로써 증가하였다. 암모니아 합성에 대한 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N의 Arrhenius 그래프의 기울기로 부터 활성화 에너지(Ea)를 계산한 값을 보면 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ea = 13.5)와 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N(Ea = 13.1)으로 비슷한 수준을 나타내었다.

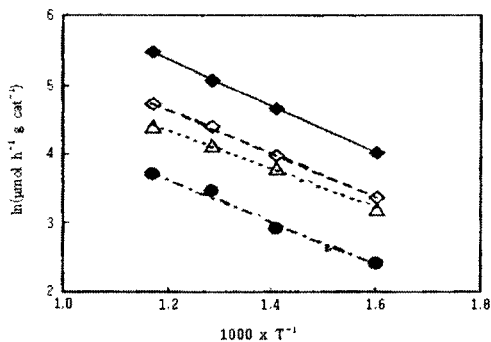


Fig. 3. Arrhenius diagram over several molybdenum catalysts.  
CoMoN (◆), Mo<sub>3</sub>N (●), FeMoN (△), NiMoN (◇).

높은 압력에서 촉매의 거동을 이해하기 위하여 반응 차수에 대해 알아보았다. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>에 대한 차수의 결과를 Fig. 4-6에 그래프로 나타내었다. 각각의 반응 차수 값은 그래프의 기울기로부터 계산 될 수 있다. 여러 촉매들에 대

한 N<sub>2</sub> 반응 차수의 값은 거의 일정한 값을 나타내는데 이것은 이들 촉매에서 속도 결정단계는 질소 분자가 해리되는 단계라는 것을 나타낸다고 볼 수 있다. H<sub>2</sub>의 차수는 철과 몰리브덴 촉매에 대하여 각각 1.4, 0.8, 0.9, 0.6, 0.8로 모두 양의 값을 나타내는 반면, NH<sub>3</sub>의 반응 차수는 -0.8, -1.3, -0.8-, -0.6, -0.9로 모두 음의 값을 나타내었다. 이들 촉매에서 반응속도는 생성물 NH<sub>3</sub>에 의해 억제되는데 반하여 H<sub>2</sub>는 영향을 미치지 않는다. 만일 촉매 표면이 반응물 H<sub>2</sub>에 의해 영향을 받는다면 여러 반응속도의 수치들이 달라 질 것이다.

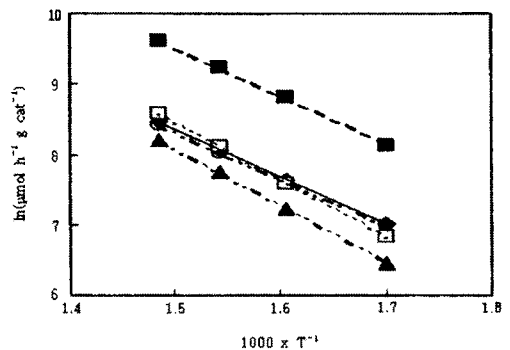
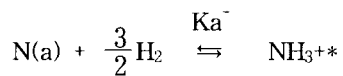
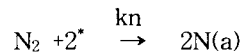


Fig. 4. Arrhenius diagram over Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N catalysts.  
Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N (◆), Cs10 (□), Cs2 (■).

만일 N<sub>2</sub>의 활성화를 억제하는 질소 원자의 흡착이 주 흡착 작용이라면 다음과 같은 반응식이 가능할 것이다. (Langmuir 등은 흡착 과정)



$$r = knP_{N_2} \left( 1 + Ka \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{-1.5}} \right)^{-2}$$

$$r \approx knP_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} \right)^{2a}$$

$$r = k' n P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}}{P_{NH_3}} \right)^{2a}$$

$$r = k' n P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^{0.5}}{P_{NH_3}} \right)^{2a}$$

Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N의 촉매 표면은 암모니아와 수소가 평형 상태를 이루고 있는 반응 중간체 NH<sub>x</sub>에 의해 덮혀 있다고 생각된다. 만일 앞의 식에서 나온 것과 같은 메카니즘을 가정하면 주 반응 억제제는 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 N(h/a = 1.5), 그리고 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N에서는 NH<sub>2</sub>(h/a = 0.5), 또한 알칼리 처리 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N에서는 NH(h/a = 1.0)로 나타날 것이다. 이와 같은 현상은 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N의 표면 성질이 알칼리의 첨가에 의해 확연하게 변하여 주 흡착 화학종이 NH<sub>2</sub>로부터 NH로 바뀌게 된다는 사실을 보여준다. NH<sub>2</sub> 대신 NH를 포함하는 속도식은 높은 압력에서 높은 활성도를 나타낸다. 반응 억제제들인 N, NH, NH<sub>2</sub> 중간체들이 얼마나 세게 흡착되는지를 알아볼 필요가 있다. 만일 NH<sub>3</sub>의 반응차수가 큰 음의 값을 가지면 이 중간체들은 강하게 흡착될 것이다. Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N는 억제제 NH<sub>2</sub>를 철 촉매에서 보다 강하게 흡착한다. 그러나 알칼리 처리는 흡착을 철 촉매 수준으로 매우 약화시켜 버린다. 알칼리 는 속도 결정단계에서 전자를 주어 N-N 결합의 해리를 촉진 한다고 생각된다.

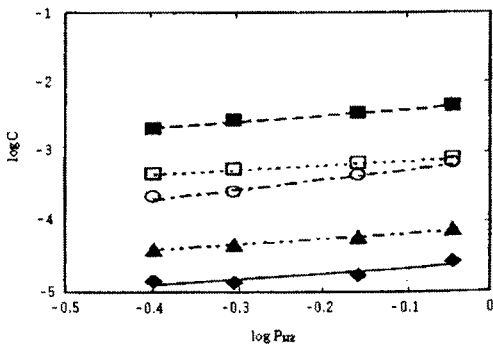


Fig. 5. Dependence of reaction rate on hydrogen pressure P<sub>H2</sub>. Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N (◆), K30 (▲), Cs10 (□), Cs2 (■).

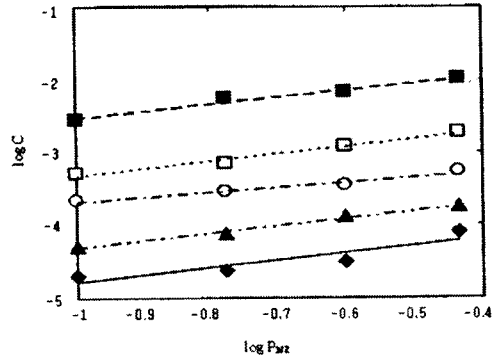


Fig. 6. Dependence of reaction rate on nitrogen pressure P<sub>N2</sub>. Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N (◆), K30 (▲), Cs10 (□), Cs2 (■).

#### 4. 결론

이금속 형태의 몰리브덴 촉매를 이용하여 질소화합물에 대한 반응속도를 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질화몰리브덴 촉매에서의 반응속도는 전체압력의 증가와 함께 증가하였다. 이와 같은 경향은 철 촉매에서도 같았으나, 수소가 억제제로 작용하여 압력이 증가하여도 속도는 증가하지 않는 루테튬 촉매에서와는 많이 다르다. Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N 촉매는 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교하였을 때 높은 압력에서 훨씬 활성도가 높았다.
2. 질화몰리브덴 촉매 (Co-Mo-N, Ni-Mo-N, Fe-Mo-N, Mo<sub>3</sub>N)들의 활성화 에너지는 거의 비슷하였으나, 두 번째 성분을 첨가했을 때 그들의 활동도는 변화하였다. 반면, Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N 촉매의 활성화 에너지는 알칼리의 첨가에 의해 증가하였다.
3. 반응속도(r)는 반응물 뿐만 아니라 생성물의 함수로 표현된다 ( $r = k P^a(N_2) P^b(H_2) P^c(NH_3)$ ). 거의 모든 질화몰리브덴 촉매에서 질소의 차수는 일정하였고, 수소의 차수는 (+), 암모니아의 차수는 (-)값을 나타내었다. (h/a)의 비율로부터 주 흡착 화학종은 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N에서는 NH<sub>2</sub>, 알칼리 처리된 촉매에서는 NH, Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는 N으로 생각된다. Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N 촉매의 표면 성질은 알칼리의 첨가에 의해 많이 변하는데 이

로 인해 표면에 주로 흡착하는 중간체가  $\text{NH}_2$ 로부터  $\text{NH}$ 로 바뀌었다.  $\text{NH}_x$ 의 흡착 세기는 알칼리 첨가에 의해 많이 변하는 것으로 나타났다. 알칼리 처리된  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  촉매에서의 반응 속도는 전체 압력의 증가와 함께 크게 증가하였는데 이것은 반응 억제제가  $\text{NH}_2$ 로부터  $\text{NH}$ 로 바뀌었기 때문이다.

### 감사의 글

본 연구는 2005년도 대전대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- G. J. Huthings and S. H. Taylor, Designing Oxidation Catalysts, *Catalysis Today*, **49**, 105 (1990).
- C. Y. Hsiao, L. Budiman, and C. L. Lee, Heterogeneous Photoassisted Catalysis, *J. Catalysis*, **88**, 89 (1984).
- S. B. Kim, Transition Metal Catalysed Oxidation Reactions and Ligand Effects, *J. of Kor. Chem. Soc.*, **47**(6), 585 (2003).
- C. Elmasides and X. Verykios, Mechanistic Study of Partial Oxidation of Methane to Synthetic Gas over Modified Rh/Ti Catalyst, *J. Catal.*, **203**, 447 (2001).
- I. C. Lee, H. G. Lee, and C. K. Kim, Theoretical Studies of the Gas Phase Identity Nucleophilic Substitution Reaction, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **24**(5), 583 (2003).
- S. B. Kim, E. S. Park, H. S. Park, and H. S. Hahm, Activity Changes of Supported Nickel Catalysts with Respect to Ni Loading, *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**(3), 230 (2003).
- N. H. Lee, J. C. Byun, C. H. Han, and S. B. Han, Development of Mn(III) Complexes for the Catalyst of Olefin Oxygenation, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**(10), 1365 (2002).
- S. B. Kim, H. J. Chen, H. S. Park, and H. S. Hahm, Effect of Support on Synthesis Gas Production of Supported Ni Catalysts, *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**(4), 289 (2003).
- W. Li, H. Xu, and Y. Chen, Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthetic Gas over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Catal. A*, **213**, 25 (2001).
- H. K. Oh, J. E. Park, and H. W. Lee, Kinetic Studies on the Structure Reactivity of Aryl dithiomethyl actates, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**(7), 1041 (2004).
- S. K. Kim, Kinetic Studies for the Reaction of Pyridine with Benzoylchloride under High Pressure, *J. of Kor. Chem. Soc.*, **48**(3), 254 (2004).
- J. C. Byun and S. B. Han, Development of Schiff Base Complexes for the Catalysis of Olefin Oxidation, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 1365 (2002).
- S. Y. Pyun, T. R. Kim, C. R. Lee, and W. G. Kim, Kinetic Studies on the Mechanism of Hydrolysis of Tosylsulfilimine Derivatives, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **24**(3), 306 (2003).
- B. Rhee, D. H. Chung, and D. D. Edie, A Comparison of Pressure nad Reflux in the Two Stage Production of Mesophase, *Carbon*, **29**, 343 (1991).
- B. Selmi and D. Thomas, Catalyzed Ethanolysis of Sunflower Oil in a Solvent/Free Medium, *JAOCS*, **75**(6), 691 (1998).
- A. Garcia, C. Salinas. and A. Linales, Activation Carbons from Coals. Chemical Activation, *Fuels*, **10**(5), 1108 (1996).
- S. Elshani and R. Bartsch, Synthesis and Metal Ion Complexation, *Tetrahedron*, **56**, 3291 (2000).
- W. Walkowiak, W. A. Charewiz, and R. A. Bartsch, Effects of Structural Variations within Carboxylic acids on the Selectivity and Efficiencies, *Anal. Chem.*, **62**, 2018 (1990).