

Pengujian Aktivitas Katalitik Nikel Berpori yang Disintesis Menggunakan Metode Pengadukan Mekanik untuk Proses Hidrogenasi Furfural

Ahmad Dzaky Kualim^{1*}, Yessi Permana²

¹)Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor
Jl. Pangeran Sogiri No.283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

²)Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Kota Bandung, Jawa Barat 40132

^{*}) Email: ahmaddzakyyy@gmail.com

(Received : 29 Mei 2022; Accepted: 24 Agustus 2022; Published: 26 Agustus 2022)

Abstrak

Hidrogenasi furfural terkatalisis nikel berpori menggunakan asam format sebagai sumber hidrogen. Sintesis paduan logam Ni-Al menggunakan metode pengadukan mekanik dengan alat *ball mill*. Proses pengadukan dilakukan selama 24 jam, dengan kecepatan 500 rpm dan rasio serbuk 1:20 (86.71wt% Ni) terhadap bola. Pembentukan paduan logam Ni-Al dikonfirmasi menggunakan XRD. Hasil analisis XRD menunjukkan terbentuknya spesi Ni₃Al, namun masih terdapat logam Ni(0) yang belum membentuk paduan Ni-Al. Proses pelepasan logam Al dari paduan logam Ni-Al dilakukan dengan mereaksikan paduan logam dengan NaOH. Proses ini dilakukan pada suhu 90 °C selama 1 jam menghasilkan padatan hitam. Padatan hitam yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan menggunakan H₂O dan etanol. Padatan hitam yang diprediksi merupakan logam Ni berpori kemudian dikeringkan dengan proses vakum dan hasilnya disimpan dalam atmosfer nitrogen. Padatan Ni berpori ini kemudian dipergunakan sebagai katalis pada reaksi hidrogenasi furfural untuk membentuk senyawa furfural alkohol. Reaksi katalitik dilakukan pada suhu 150 °C selama 4 jam dalam pelarut etanol atau asam format tanpa menggunakan gas hidrogen. Hasil reaksi katalitik dikarakterisasi menggunakan GC dan ¹H NMR. Hasil analisis menunjukkan logam Ni berpori yang disintesis menggunakan metode pengadukan mekanik tidak menunjukkan aktivitas katalitik terhadap reaksi hidrogenasi.

Kata kunci: Transfer hidrogenasi; furfural; furfural alkohol; nikel berpori

Abstract

Hydrogenation of furfural catalyzed porous nickel using formic acid as a source of hydrogen. Ni-Al metal alloy synthesis uses mechanical stirring method carried out with a ball mill. The stirring process was carried out for 24 hours, with a speed of 500 rpm and a powder ratio of 1:20 (86.71wt% Ni) to the ball. The formation of Ni-Al metal alloys was confirmed using XRD. The XRD analysis results show the formation of Ni₃Al species, but there were Ni(0) metals that have not formed Ni-Al alloys. The process of removing Al metals from Ni-Al metal alloys is carried out by reacting the metal alloy with NaOH. This process is carried out at 90 °C for 1 hour to produce black solid. The black solid formed is then filtered and washed using H₂O and ethanol. The black solid which is predicted to be a porous Ni metal is then dried by vacuum and the results are stored in a nitrogen atmosphere. These porous Ni solids are then used as a catalyst in furfural hydrogenation reactions to form furfuryl alcohol compounds. The catalytic reaction was carried out at 150 °C for 4 hours in ethanol or formic acid solvents without the use of hydrogen gas. The results of the catalytic reaction were characterized using GC and ¹H NMR. The analysis results show porous Ni metal which is synthesized using mechanical stirring method does not show catalytic activity to the hydrogenation reaction.

Keywords: Transfer hydrogenation; furfural; furfuryl alcohol; porous nickel

PENDAHULUAN

Biomasa merupakan sumber daya alam yang tersedia dengan jumlah melimpah dan merupakan sumber daya alam yang terbarukan. Biomasa dianggap mampu menggantikan sumber daya alam fosil yang ketersediannya makin menipis (Dutta *et al.*, 2012). Senyawa-senyawa turunan biomasa telah dilaporkan

memiliki aplikasi yang sangat bervariasi dalam industri. Diantara berbagai senyawa turunan tersebut furfural merupakan senyawa penting yang telah banyak menarik perhatian banyak peneliti. Hal ini karena furfural memiliki banyak kegunaan

yang dipakai dalam berbagai industri (Audemar *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2021).

Hidrogenasi furfural mampu memberikan jalan untuk menyintesis senyawa dengan nilai ekonomi yang lebih tinggi diantaranya furfuralalkohol, tetrahidrofurfural alkohol (THFA) dan siklopentanon. Diantara senyawa turunan-turunan tersebut furfuralalkohol diprediksikan merupakan senyawa yang memiliki nilai ekonomis yang paling tinggi karena memiliki aplikasi yang lebih beragam dibanding senyawa lainnya. Furfuralalkohol telah digunakan dalam produksi resin, bahan bakar roket, serat sintesis, bahan kimia pertanian, pengikat pengecoran, perekat dan beberapa produk bahan kimia seperti vitamin C, lisin dan THFA (Villaverde *et al.*, 2015; Iroegbu *et al.*, 2019).

Berbagai katalis telah digunakan untuk mengonversikan furfural menjadi furfural alkohol. logam mulia Seperti Ru, Rh, Pd dan Pt memberikan aktivitas katalitik yang baik dalam memfasilitasi reaksi hidrogenasi dari furfural menjadi furfural alkohol (Wolf *et al.*, 2016). Namun logam mulia tersebut kelimpahan di alam sedikit sehingga memerlukan biaya yang besar jika dipakai pada skala industri. Oleh karena itu, banyak penelitian dilakukan untuk mengembangkan katalis berbasis logam lain yang harganya relatif lebih murah. Katalis berbasis logam Ni, Co, Fe, Cu dan Zn dilaporkan memiliki aktivitas katalitik yang menjanjikan untuk reaksi /hidrogenasi (Scholz *et al.*, 2014). Logam golongan 9 dan 10 seperti Rh, Ir, Ni, Pd dan Pt diketahui memfasilitasi proses hidrogenasi ikatan C=C lebih mudah dibanding ikatan C=O dari α,β -aldehid tak jenuh (Rodiansono *et al.*, 2014).

Penambahan logam sekunder pada katalis logam dilaporkan dapat meningkatkan kinerja katalitik (Lee *et al.*, 2014; Sulmonetti *et al.*, 2016). Katalis nanopartikel Pt/Sn@SiO₂ dilaporkan dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol secara signifikan jika dibandingkan dengan Pt@SiO₂. *Intermetallic* Pt/Sn@SiO₂ diprediksi mengubah konfigurasi adsorpsi furfural pada permukaan katalis (Maligal-Ganesh *et al.*, 2016). Senyawa *intermetallic* terdiri dari dua atau lebih elemen dengan komposisi dan struktur kristal yang spesifik telah digunakan dalam berbagai aplikasi sebagai superkonduktor, magnet dan bahan penyimpanan hidrogen. Sifat katalitik dari senyawa *intermetallic* menarik minat banyak peneliti. Misalnya pada proses hidrogenasi asetilena, hidrogenasi aldehida tak jenuh, sintesis metanol dan dehidrogenasi propana (Li *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2021).

Katalis *intermetallic* dapat disintesis melalui pengendapan uap kimia, sintesis koloid kimia atau sintesis gelombang mikro namun metode tersebut memiliki toksisitas tinggi dan proses sintesis yang membutuhkan waktu lama (Onda *et al.*, 2004; Armbrüster *et al.*, 2011; Lekse *et al.*, 2007). Metode pengadukan mekanik menjadi salah satu alternatif dalam preparasi katalis intermetalik. Metode

pengadukan mekanik menggunakan pengaduk bola-baja (*planetary ball-mill*) untuk mencampur paduan logam dan bisa dilakukan tanpa menggunakan pelarut organik sehingga lebih ramah lingkungan dibanding dengan metode lainnya. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan digunakan metode pengadukan mekanik dalam menyintesis katalis *intermetallic* paduan nikel dan aluminium.

Hidrogenasi katalitik furfural menjadi furfural alkohol telah banyak dilakukan dalam fase gas dan cair. Tahapan penentu reaksi ini adalah pembentukan hidrida logam pada permukaan katalis. Hidrida yang terkoordinasi pada permukaan logam dapat berasal dari gas hidrogen atau dari sumber hidrogen lain seperti alkohol dan asam format (Sharma *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2022).

Hidrogenasi furfural dalam fasa gas pada umumnya menggunakan gas H₂ sebagai sumber hidrogen dan pereduksi proses *pre-treatment* katalis. Gas hidrogen yang dipakai biasanya disuplai dengan tekanan yang tinggi mencapai 30 – 100 bar karena gas hidrogen sukar larut dalam pelarut organik. Kondisi reaksi dengan tekanan hidrogen yang tinggi dianggap kurang efisien karena memerlukan penanganan yang cukup rumit. Oleh sebab itu, reaksi hidrogenasi yang berlangsung tanpa melibatkan gas hidrogen telah menjadi perhatian peneliti karena penanganan reaksinya dianggap lebih mudah dan aman.

Pada penelitian ini, katalis yang digunakan untuk hidrogenasi furfural adalah nikel berpori atau biasa disebut Raney nikel (RaNi). Katalis ini disintesis melalui metode pengadukan mekanik. Transfer hidrogenasi dilakukan menggunakan sumber donor hidrogen asam format karena mudah menghasilkan hidrida dan tidak menghasilkan produk samping yang dapat menghambat reaksi hidrogenasi furfural.

BAHAN DAN METODE

Alat dan bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas laboratorium, pengaduk magnetik, gelas kimia *Schlenk*, oven, pengaduk mekanik (*Fritsch Planetary Ball Mill*), alat sentrigugasi dan instrumen analisis katalis & produk reaksi.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk nikel dan aluminium, etanol (Merck 98%), asetonitril (Merck 98%), asam format (Merck), furfural (Sigma Aldrich 98%), gas N₂, naftalena, CDCl₃ (Merck), furfural alkohol (Sigma Aldrich 98%), dan tetrahidrofurfural alkohol (Sigma Aldrich 98%).

Karakterisasi XRD (*Phillip Analytical*) menggunakan sumber radiasi sinar CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm). Analisis produk transfer hidrogenasi dengan GC (Perkin Elmer Autosystem XL). Produk hasil reaksi juga dikarakterisasi dengan ¹H NMR

Nanalysis NMReady 60e (60 MHz) dengan pelarut CDCl_3 .

Sintesis aloi Ni-Al

Prosedur sintesis paduan logam Ni-Al dengan metode pengadukan mekanik menggunakan pengaduk bola-baja (*planetary ball-miller*) adalah sebagai berikut. Serbuk nikel dan alumunium (75%at Ni) dimasukkan ke dalam wadah yang berisi bola baja dengan rasio massa 20:1 terhadap serbuk. Pencampuran dilakukan di dalam *glove box* untuk mengurangi kontak antara logam Ni(0) dengan udara yang dapat mengoksidasi nikel. Proses pengadukan dilakukan selama 24 jam dengan kecepatan 300 rpm. Satu siklus pengadukan terdiri dari 15 menit pengadukan dan 15 menit jeda. Hasil pengadukan kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu $700\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam dengan aliran gas argon. Karakterisasi pembentukan paduan logam Ni-Al dilakukan dengan metode analisis XRD.

Pelepasan Logam Al

Paduan logam Ni-Al sebanyak 1 g dimasukkan perlahan ke dalam labu dasar bulat yang telah berisi 10 mL NaOH 6 M. Campuran diaduk pada suhu $90\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam. Padatan hitam yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan menggunakan H_2O dan etanol kemudian padatan ini disimpan dalam etanol sebelum digunakan. Padatan hitam yang merupakan katalis nikel berpori diberi kode RaNi. Katalis ini dikeringkan pada kondisi vakum sebelum digunakan.

Uji Katalitik katalis RaNi untuk hidrogenasi furfural

Katalis RaNi sebanyak 2,5 mg, 0,8 mmol furfural, 0,8 mmol asam format, 0,0187 g (0.146 mmol) naftalena (standar internal) dan 2 mL etanol dimasukkan kedalam gelas reaktor. Gas nitrogen dialirkan kedalam gas dan didiamkan selama beberapa saat untuk memastikan udara didalam gas keluar dan tergantikan oleh nitrogen. Gelas reaktor yang telah berisi furfural dan katalis ditempatkan diatas penangas yang suhunya telah diatur. Setelah waktu reaksi tertentu, padatan katalis dan fasa cair dari produk dan pereaksi dipisahkan dengan metode sentrifugasi. Cairan hasil reaksi kemudian dikarakterisasi dengan kromatografi gas (GC-FID) dan ^1H NMR.

Untuk membandingkan aktifitas katalitik, prekursor katalis RaNi berupa serbuk logam Ni(0), serbuk logam Al(0), paduan logam Ni-Al, dan campuran serbuk logam Ni(0) dan Al(0) digunakan pada model reaksi transfer hidrogenasi yang sama seperti pada katalis RaNi.

Analisis produk

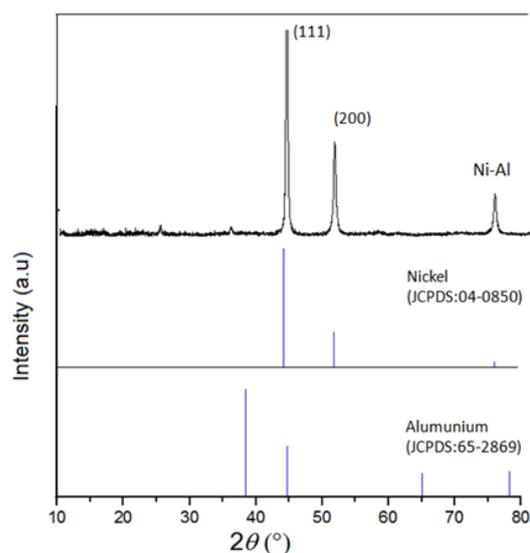
Analisis produk transfer hidrogenasi dilakukan menggunakan GC dan spektroskopi ^1H -NMR. Kondisi analisis dengan instrumen GC adalah sebagai berikut: detektor FID; kolom kapiler SGE

ENX (5% Phenyl Polysilphenylene-siloxane; panjang kolom 30 m, diameter dalam 0,25 mm dan tebal film 0,25 μm). Suhu detektor FID dan injektor diatur pada masing-masing $275\text{ }^\circ\text{C}$ dan $250\text{ }^\circ\text{C}$. Suhu oven diprogram pada $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 menit, kemudian suhu dinaikkan menjadi $120\text{ }^\circ\text{C}$ dengan kenaikan suhu sebesar $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$. Suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ dipertahankan selama 2 menit. Suhu dinaikkan dari $120\text{ }^\circ\text{C}$ menjadi $170\text{ }^\circ\text{C}$ dengan kenaikan suhu sebesar $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$. Metode di atas digunakan untuk memisahkan furfural, furfuralalkohol, THFA dan naftalena sebagai standar internal. Analisis kuantitatif produk dilakukan dengan membandingkan luas area pereaksi atau produk terhadap luas area naftalena sebagai standar internal. Hasil perbandingan tersebut diolah menjadi persamaan garis lurus (kurva kalibrasi). Produk hasil reaksi juga dianalisis menggunakan ^1H -NMR dengan pelarut CDCl_3 . Sampel murni dari furfural, furfuralalkohol, THFA dan aseton dianalisis terlebih dahulu menggunakan GC-FID untuk menentukan waktu retensi senyawa pada kondisi analisis GC dan menggunakan ^1H -NMR untuk mengkonfirmasi geseran kimia dari resonansi proton yang diamati.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

Pola difraksi sinar-X dari paduan Ni-Al ini tersaji pada Gambar 1. Difraktogram tersebut menunjukkan terbentuknya puncak baru yang bukan merupakan puncak untuk nikel dan alumunium. Puncak baru mengindikasikan bahwa paduan Ni-Al berhasil terbentuk, namun keberadaan Ni(0) yang masih dominan.

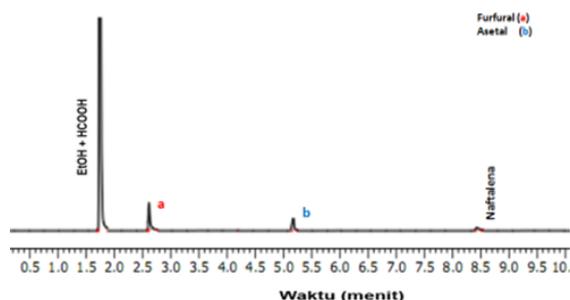


Gambar 1. Pola XRD paduan Ni-Al hasil sintesis dengan metode pengadukan mekanik.

Transfer hidrogenasi furfural

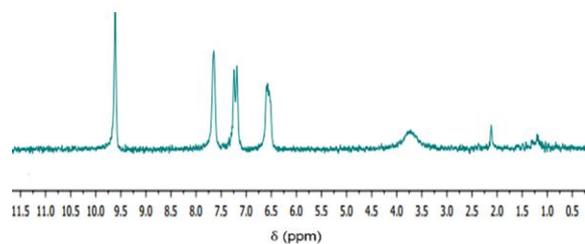
Ni berpori yang telah disintesis diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi transfer

hidrogenasi furfural. Hasil karakterisasi produk transfer hidrogenasi dengan kromatografi gas (GC). Sampel murni senyawa furfural, furfural alkohol dan tetrahidrofurfural alkohol diinjeksikan terlebih dahulu untuk menentukan waktu retensi pereaksi dan produk-produk hidrogenasi. Senyawa furfural alkohol akan menunjukkan puncak pada waktu retensi 3,5 menit. Pengujian reaksi dengan katalis hasil pengadukan mekanik tidak menunjukkan pembentukan produk furfural alkohol seperti yang terlihat pada kromatogram Gambar 2. Pada kromatogram ini juga teramati produk samping pada waktu retensi yang lebih lama berupa senyawa asetal.



Gambar 2. Kromatogram produk transfer hidrogenasi furfural dengan katalis RaNi metode hidrotermal.

Hasil yang sama juga diperoleh dengan analisis $^1\text{H-NMR}$. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ untuk produk hasil transfer hidrogenasi tidak menunjukkan adanya puncak pada geseran kimia 4,5 ppm yang merupakan resonansi proton metilen $-\text{CH}_2-\text{OH}$ dari furfural alkohol. Pembentukan paduan logam Ni-Al yang tidak optimal pada saat proses pengadukan mekanik seperti yang terlihat pada Gambar 1, mengkonfirmasi rendahnya intensitas paduan logam Ni-Al terbentuk. Dengan demikian, meskipun tahapan lanjutan pelepasan Al(O) berlangsung baik, namun secara kualitatif, jumlah situs aktif Ni relatif sangat sedikit untuk melakukan reaksi hidrogenasi furfural.



Gambar 3. Hasil karakterisasi $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) untuk produk transfer hidrogenasi furfural dengan katalis RaNi hasil pengadukan mekanik

Dari kemungkinan fenomena ini maka dapat diprediksi bahwa reaksi hidrogenasi furfural memerlukan ruang cukup bagi (1) pembentukan hidrida nikel dari asam format, dan (2) proses hidrogenasi senyawa furfural kepada permukaan nikel yang telah terkoordinasi oleh ligan hidrida.

Untuk membandingkan aktifitas katalitik, prekursor paduan logam Ni-Al digunakan pada model reaksi transfer hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol. Tabel 1 menunjukkan distribusi produk dari masing-masing katalis yang digunakan dalam transfer hidrogenasi furfural.

Tabel 1. Pengaruh katalis terhadap transfer hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol.

| Katalis | Konversi (%) | Selektifitas (%) | |
|---------|--------------|------------------|--------|
| | | Furfural alkohol | Asetal |
| - | 8 | - | 100 |
| Ni | 28 | - | 100 |
| Al | 39 | - | 100 |
| Ni+Al | 33 | - | 100 |
| NiAl | 34 | - | 100 |
| RaNi | 23 | - | 100 |

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan diambil kesimpulan bahwa hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol dengan sumber hidrogen berasal dari asam format dan katalis nikel berpori yang dipreparasi dengan pengadukan mekanik dengan kondisi pengadukan selama 24 jam, dengan kecepatan 500 rpm dan rasio serbuk 1:20 (86,71wt% Ni) terhadap bola tidak menunjukkan aktivitas katalitik dikarenakan pembentukan paduan logam Ni-Al yang kurang optimal seperti yang terlihat pada pola difraksi XRD. Oleh karena itu, pada penelitian selanjutnya diperlukan optimasi kondisi pengadukan mekanik untuk sintesis aloi Ni-Al dengan variasi rasio serbuk terhadap bola, waktu pengadukan, dan kecepatan pengadukan.

DAFTAR PUSTAKA

- Armbrüster, M., Wowsnick, G., Friedrich, M., Heggen, M., & Cardoso-Gil, R. (2011). Synthesis and catalytic properties of nanoparticulate intermetallic Ga-Pd compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23), 9112-9118.
- Audemar, M., Ciotonea, C., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Ungureanu, A., Dragoi, B., & Jérôme, F. (2015). Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in the presence of a recyclable cobalt/SBA-15 catalyst. *ChemSusChem*, 8(11), 1885-1891.
- Cao, P., Lin, L., Qi, H., Chen, R., Wu, Z., Li, N., ... & Luo, W. (2021). Zeolite-encapsulated Cu nanoparticles for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *ACS Catalysis*, 11(16), 10246-10256.
- Chen, S., Zhao, Z. J., Mu, R., Chang, X., Luo, J., Purdy, S. C., ... & Gong, J. (2021). Propane dehydrogenation on single-site

- [PtZn4] intermetallic catalysts. *Chem*, 7(2), 387-405.
- Dutta, S., De, S., Saha, B., & Alam, M. I. (2012). Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catalysis Science & Technology*, 2(10), 2025-2036.
- Iroegbu, A. O., & Hlangothi, S. P. (2019). Furfuryl alcohol a versatile, eco-sustainable compound in perspective. *Chemistry Africa*, 2(2), 223-239.
- Lee, J., Kim, Y. T., & Huber, G. W. (2014). Aqueous-phase hydrogenation and hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates with bimetallic catalysts. *Green Chemistry*, 16(2), 708-718.
- Lekse, J. W., Stagger, T. J., & Aitken, J. A. (2007). Microwave metallurgy: synthesis of intermetallic compounds via microwave irradiation. *Chemistry of Materials*, 19(15), 3601-3603.
- Li, C., Chen, Y., Zhang, S., Xu, S., Zhou, J., Wang, F., & Duan, X. (2013). Ni-In intermetallic nanocrystals as efficient catalysts toward unsaturated aldehydes hydrogenation. *Chemistry of Materials*, 25(19), 3888-3896.
- Maligal-Ganesh, R. V., Xiao, C., Goh, T. W., Wang, L. L., Gustafson, J., Pei, Y., & Huang, W. (2016). A ship-in-a-bottle strategy to synthesize encapsulated intermetallic nanoparticle catalysts: exemplified for furfural hydrogenation. *ACS Catalysis*, 6(3), 1754-1763.
- Onda, A., Komatsu, T., & Yashima, T. (2004). Characterizations and catalytic properties of fine particles of Ni-Sn intermetallic compounds supported on SiO₂. *Journal of Catalysis*, 221(2), 378-385.
- Rudiansono, R., Takayoshi, H., Nobuyuki, I., & Shogo, S. (2014). Development of nanoporous Ni-Sn alloy and application for chemoselective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 9(1), 53-59.
- Scholz, D., Aellig, C., & Hermans, I. (2014). Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5- (hydroxymethyl) furfural. *ChemSusChem*, 7(1), 268-275.
- Sharma, R. V., Das, U., Sammynaiken, R., & Dalai, A. K. (2013). Liquid phase chemoselective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 454, 127-136.
- Sulmonetti, T. P., Pang, S. H., Claire, M. T., Lee, S., Cullen, D. A., Agrawal, P. K., & Jones, C. W. (2016). Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, 517, 187-195.
- Villaverde, M. M., Garetto, T. F., & Marchi, A. J. (2015). Liquid-phase transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on Cu-Mg-Al catalysts. *Catalysis Communications*, 58, 6-10.
- Wolf, A., Turek, T., & Mleczko, L. (2016). Structured Raney Nickel Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenation. *Chemical Engineering & Technology*, 39(10), 1933-1938.
- Xu, L., Nie, R., Lyu, X., Wang, J., & Lu, X. (2020). Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol without external hydrogen over N-doped carbon confined Co catalysts. *Fuel Processing Technology*, 197, 106205.