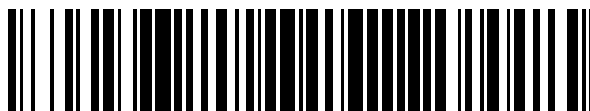


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 157**

51 Int. Cl.:

B01J 27/22 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 29/153 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2010 PCT/CN2010/077981**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11050691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2010 E 10826054 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2495042**

54 Título: **Preparación y aplicación de un catalizador de carburo de tungsteno soportado sobre carbono mesoporoso**

30 Prioridad:
27.10.2009 CN 200910188221

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2019

73 Titular/es:
**DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS,
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (100.0%)
457 Zhongshan Road
Dalian City, Liaoning Province 116023, CN**

72 Inventor/es:
**ZHANG, TAO;
ZHANG, YANHUA;
WANG, AIQIN y
ZHENG, MINGYUAN**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 699 157 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación y aplicación de un catalizador de carburo de tungsteno soportado sobre carbono mesoporoso

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La invención se refiere a catalizadores para la conversión catalítica directa de celulosa en etilen glicol y, más en particular, a catalizadores de carburo de tungsteno soportados sobre carbono mesoporoso y preparación y aplicaciones de los mismos.

2. Antecedentes

15 La energía es fundamental para la supervivencia y el desarrollo de la sociedad moderna. La explotación y utilización de energías limpias afecta al desarrollo sostenible de la economía nacional y es una garantía básica para una estrategia de seguridad nacional.

20 La biomasa representa un recurso renovable prometedor. Su utilización y desarrollo desempeña un importante papel en cuanto a mantener la diversidad energética, reducir la dependencia de combustibles fósiles y mantener la seguridad energética. La celulosa es la segunda generación de recursos de biomasa más abundante. Es muy asequible y económica, p.ej., de residuos agrícolas o de residuos forestales. Por otra parte, la celulosa no es comestible y no supone una amenaza para la seguridad alimentaria del ser humano. Por lo tanto, la investigación sobre cómo convertir la celulosa en productos con valor añadido es un tema candente entre los intelectuales de
25 muchos países.

Los métodos convencionales para la conversión de celulosa se centran en la hidrólisis de ácidos minerales o a través de degradación enzimática. Dichos métodos son poco eficientes y muy contaminantes, por tanto, se enfrentan a serios desafíos. En comparación, la conversión catalítica de celulosa desarrollada en los últimos años es un
30 método verde muy eficiente. La conversión catalítica de celulosa consiste en degradar la celulosa en productos polihidroxilados en presencia de un catalizador en determinadas condiciones. El profesor Fukuoka en Japón utilizó Pt/Al₂O₃ como catalizador y obtuvo un rendimiento del 30 % de hexitoles. Mediante el empleo de un catalizador de Ru/AC, el profesor H.C. Liu de la universidad de Pekín mejoró aún más el rendimiento de hexitol en un 40 % (CN101058531). El profesor Y. Wang de la universidad de Xiamen consiguió un rendimiento de hexitol por encima
35 de 50 % tratando previamente celulosa en ácido fosfórico, regenerando los precipitantes utilizando agua y después utilizando un catalizador de Ru soportado sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés) en la conversión por hidrogenación catalítica de celulosa (CN101121643). Sin embargo, dado que en los casos mencionados se utilizan metales nobles, estos métodos tienen un alto coste y son poco rentables.

40 Wu et al., Small, vol. 5, No. 23 (2009), 2738-2749 describe un carburo de tungsteno mesoestructurado y compuestos de carbono grafitico con paredes nanocristalinas formadas a través de un enfoque de carburización utilizando ácido fosfotungstíco como precursor y sílice mesoporosa como matriz dura.

45 La patente europea EP 1 920 837 describe nanobastoncillos a base de oxcarburo y/o nanobastoncillos a base de carburo y/o nanotubos a base de carbono, así como métodos para su fabricación utilizando reacciones catalíticas en fase fluida.

Zhu et al., Journal of Power Sources, vol. 193, No. 2 (2009), 495-500 describe carbonos mesoporosos modificados con carburos de tungsteno por reducción de hidrógeno carbotérmica de aniones fosfotungstícos quimioadsorbidos
50 sobre una superficie de carbono.

Wang et al., Langmuir, vol. 24, No. 14 (2008), 7500-7505 describe la formación de carbonos mesoporosos por polimerización acelerada de resinas fenólicas en condiciones fuertemente ácidas.

55 Recientemente, los autores de la invención han desarrollado un catalizador de carburo de tungsteno promovido con níquel cargado sobre CA para la conversión catalítica de celulosa en etilen glicol en condiciones hidrotérmicas. La reacción es altamente eficiente con una buena selectividad, dando un rendimiento de etilen glicol de hasta 61 %. Sin embargo, la adición de níquel en el catalizador acelera la agregación de carburo de tungsteno. Asimismo, la microestructura del CA reduce la dispersión del carburo de tungsteno en el catalizador y limita la difusión de los
60 reactivos y los productos.

El carbono mesoporoso tiene un área superficial relativamente alta, un volumen de poro grande, tiene una resistencia a los ácidos y álcalis alta y una estabilidad hidrotérmica alta. Por lo tanto, su uso está muy extendido en células de combustible, sensores, separación por adsorción, catalizadores, etc.

65 Se sabe que la actividad y selectividad de un catalizador tiene que ver con la dispersión del componente activo y la

difusión de los reactivos a sitios activos. Los catalizadores soportados sobre carbono mesoporoso promueven la dispersión de metales activos, aumentan la accesibilidad de los poros, contribuyen a una difusión molecular y, en consecuencia, aumentan la actividad y selectividad de los catalizadores. Hasta el momento no existe informe alguno que se refiera a la aplicación de carburo de tungsteno soportado sobre carbono mesoporoso en la conversión catalítica de celulosa en etilen glicol.

Sumario de la invención

Un objetivo de la invención es proporcionar métodos para preparar catalizadores soportados sobre carbono mesoporoso y sus aplicaciones. Los catalizadores pueden convertir catalíticamente celulosa en etilen glicol en condiciones hidrotérmicas con un alto rendimiento y selectividad.

Para conseguir el objetivo descrito, de acuerdo con una realización de la invención, se proporciona un catalizador que comprende carburo de tungsteno cargado sobre carbono mesoporoso (MC) amorfo interconectado tridimensional (3D), representado por WC_x/MC ($x=0,5-1$) o un catalizador que comprende carburo de tungsteno cargado sobre carbono mesoporoso ordenado CMK-3, representado como $WC_x/CMK-3$ ($x=0,5-1$), tal como se define en la reivindicación 1. Los soportes para los catalizadores son respectivamente carbono mesoporoso (MC) amorfo interconectado tridimensional (3D) y carbono mesoporoso ordenado CMK-3. El componente activo del catalizador es WC_x ($x=0,5-1$). Cuando se añade níquel, el componente activo del catalizador es Ni- WC_x ($x=0,5-1$), en el que el componente de metal W representa entre 1 y 80 % en peso del catalizador, preferentemente entre 30 y 42 %; el componente de metal de Ni representa entre 0,1 y 30 % en peso del catalizador y, preferentemente, entre 2 y 5 % en peso.

Los soportes de carbono descritos MC y CMK-3 se sintetizan aplicando un método de nanomoldeo. En particular, se impregnó 1,0 g de matriz dura con 0,1-2,1 g de sacarosa en una solución que contenía 0,1-0,3 g de H_2SO_4 concentrado y 5-8 ml de H_2O . Se calentó a mezcla resultante a entre 40 y 350 °C durante al menos 0,5 horas y se calentó a 95-100 °C y 160-170 °C durante 6-8 horas, respectivamente. Se carbonizó el sólido final a 800-900 °C en una atmósfera inerte, p.ej., N_2 , durante 3-6 horas. Finalmente, se separó la matriz dura en una solución de HF o NaOH. Se seleccionó apropiadamente la concentración de ácido o álcali para separar la matriz sin romper la estructura de los canales. Tras el lavado en agua desionizada, se colocó el material en un horno para su secado, secándolo a 80-120 °C, se obtuvieron MC amorfo interconectado tridimensional (3D) y CMK-3 ordenado.

Se prepara el catalizador impregnando la solución de sal componente activo sobre el soporte de MC o CMK-3. En particular, se pesan las sales solubles de los componentes activos en el catalizador de acuerdo con su relación y se disuelven en agua desionizada para obtener un disolvente. Se impregna el soporte de carbono mesoporoso con este disolvente. Se seca el precursor impregnado con el componente activo a 110-120 °C y se carburiza en un flujo de H_2 durante al menos 1 hora. Se carburiza el catalizador sin Ni a 850-900 °C al mismo tiempo que se carburiza el catalizador con Ni a 700-750 °C.

Los catalizadores descritos pueden utilizarse en la degradación por hidrogenación catalítica de celulosa. La reacción se lleva a cabo en un reactor a alta presión sellado con agitación. La relación en peso entre la celulosa y el agua está comprendida entre 1:200 y 1:1. La relación en peso entre la celulosa y el catalizador está comprendida entre 1:1 y 100:1. La presión de hidrógeno inicial dentro a temperatura ambiente es entre 1 y 12 MPa. La temperatura de reacción aumenta de manera controlada a 120-300 °C, y el tiempo de reacción es al menos 10 minutos. En la reivindicación 5 se exponen las condiciones de reacción preferentes.

El catalizador de la presente invención emplea un área superficial superior, carbono mesoporoso de volumen de poro grande como soporte, lo cual potencia la dispersión de los componentes activos y la difusión del reactivo y los productos moleculares, lo cual aumenta la actividad y selectividad de los catalizadores. El catalizador puede convertir celulosa en etilen glicol con un alto rendimiento y una alta selectividad en hidrógeno en condiciones hidrotérmicas. La materia prima para el catalizador de la presente invención es fácilmente asequible. La preparación es sencilla. Tiene mucha proyección.

En comparación con los catalizadores de carburo de tungsteno notificados recientemente, el catalizador de carburo de tungsteno soportado sobre carbono mesoporoso tiene una mejor actividad, selectividad y estabilidad.

Breve descripción de los dibujos

Fig. 1 presenta los resultados del análisis de difracción de rayos X en polvo del catalizador de los Ejemplos 3, 4 y el Ejemplo Comparativo 1.

Fig. 2 presenta los resultados del análisis de quimioadsorción de CO del catalizador de los Ejemplos 3, 4 y el Ejemplo Comparativo 1.

Fig. 3 presenta los resultados del análisis de difracción de rayos X en polvo de los diferentes catalizadores del Ejemplo 2.

Descripción detallada de las realizaciones**Ejemplo 1-Preparación de soporte de MC y CMK-3 con método de matriz dura**

5 Se impregnaron 1,0 g de sílice disponible en el mercado o SBA-15 en una solución que contenía 1,25 de sacarosa y 0,14 g de H₂SO₄ concentrado en 5 ml de H₂O. Se colocó la mezcla resultante a temperatura ambiente durante 8-12 horas (12 horas en este ejemplo), se secó primero a 100 °C durante 6 horas y después a 170 °C durante 6 horas. Se volvió a impregnar una vez más la sustancia el polvo obtenido en una solución que contenía 0,8 g de sacarosa y 0,09 g de ácido sulfúrico concentrado en 5 ml H₂O, seguido de las mismas etapas de calentamiento que se han descrito. Se carbonizó la muestra obtenida tras las etapas de calentamiento a 900 °C en N₂ durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. Se colocó la mezcla así obtenida en 5 % en peso de solución de HF o 2M NaOH a 60-80 °C durante 2-24 horas (24 horas en este ejemplo) para separar la matriz de sílice. Tras la filtración, el lavado y el secado a 80-120 °C (120 °C en este ejemplo), se obtuvo MC o CMK-3. Se comparan parámetros para la estructura de poro de los soportes de carbono tal como se prepararon con los de carbono activo CA en el ejemplo comparativo 1 y en la Tabla 1 se muestran los resultados.

Tabla 1 Estructura de poro de diferentes soportes de carbono

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Dp (nm)
MC	1124	288	0,13	1,28	4,9
CMK-3	1376	91	0,03	1,60	3,7
AC	1102	748	0,34	-	-

20 Tal como se muestra en la Tabla 1, las áreas superficiales de los tres soportes de carbono son similares. No obstante, el área superficial de MC y CMK-3 se puede atribuir a los mesoporos, al tiempo que área superficial de CA se puede atribuir a los microporos. Por otra parte, el carbono mesoporoso tiene un volumen relativamente grande de mesoporos y una distribución de los poroso relativamente estrecha. El tamaño de poro promedio del MC es 4,9 nm y el tamaño de poro promedio para CMK-3 es 3,7 nm.

Ejemplo de referencia 1- Preparación de carbono mesoporoso MC-R con método de matriz dura

25 Se preparó una solución mixta de 5,5 g de resorcinol (R) y 8,5 g de formaldehído (F). Se mezclaron 30 g de 40 % en peso de sol de sílice (Ludox HS-40y) con el sol RF preparado. Se trató primero la mezcla resultante a 50 °C durante 24 horas y después se trató a 90 °C durante 72 horas, y después se carbonizó a 900 °C en N₂ durante 3 horas. Finalmente, se eliminó por lavado la sílice utilizando HF. Después del secado a 80 °C durante toda la noche, se obtuvo MC-Rm (m representa la relación molar entre Si y R). En la Tabla 2, se muestran los parámetros de la estructura de poro de los soportes MC-R con diferentes Si/R.

Tabla 2. Estructura de poro de soportes MC-R con diferentes relaciones Si/R

	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Dp (nm)
MC-R4	1022	196	0,08	2,36	9,6
MC-R2	621	203	0,09	1,02	8,7
MC-R1	514	246	0,11	0,53	8,1

35 **Ejemplo 2-Preparación de un catalizador WCx/MC (x=0,5-1) utilizando impregnación**

Se impregnó 1,0 g de carbono mesoporoso MC con una solución acuosa que contenía 0,588 g de metatungstato de amonio (AMT) en 3-4 ml H₂O, seguido de secado a 120 °C en un horno. A continuación, se redujo la muestra en un flujo de H₂ de 120 ml/min con calentamiento controlado: de la temperatura ambiente a 550 °C a 8,8 °C/min, y después a 900 °C a 1 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. La carga teórica de W en el catalizador fue 30 % en peso.

Ejemplo 3-Preparación de un catalizador WCx/CMK-3 (x=0,5-1) utilizando impregnación

45 El método de preparación fue el mismo que el descrito en el Ejemplo 2, a excepción de que el soporte de carbono fue CMK-3 preparado en el Ejemplo 1. La carga teórica de W en el catalizador fue 30 % en peso.

Ejemplo 4 - Preparación de catalizadores WCx/MC-60 % en peso y WCx/CMK-8-10 % en peso (x=0,5-1) utilizando impregnación

50 El método de preparación fue el mismo que el del Ejemplo 2, a excepción de que las cargas teóricas de W en el catalizador fueron 60 % en peso y 10 % en peso respectivamente.

55

Ejemplo de Referencia 2- Preparación de un catalizador WCx/MC-Rm utilizando impregnación

El método de preparación fue el mismo que el del Ejemplo 2, a excepción de que el soporte de carbono fue MC-R preparado en el ejemplo de referencia 1. La carga teórica de W en el catalizador fue 30 % en peso.

Ejemplo comparativo 1-Preparación de WCx/AC (x=0,5-1) utilizando impregnación

El método de preparación fue el mismo que in Ejemplo 2, a excepción de que el soporte de carbono fue carbono activo común CA que tenía un área superficial similar a la de MC. La carga teórica de W en el catalizador fue 30 % en peso.

Tal como se muestra en los patrones de difracción XRD en la Fig. 1, los picos más altos para el carburo de tungsteno en el soporte MC - WCx/MC – son evidentemente más anchos que los de carburo de tungsteno soportado en los otros dos soportes de carbono, lo cual indica un tamaño de partícula promedio menor del carburo de tungsteno en el soporte MC. Tal como se muestra en la Fig. 2, las quimioadsorciones de CO en los catalizadores WCx/MC, WCx/CMK-3 y WCx/AC son 39,72, 20,90 y 8,22 $\mu\text{moles/g}$ respectivamente, lo cual indica que las partículas de carburo de tungsteno se dispersan mejor en el soporte de carbono mesoporoso (MC) interconectado tridimensional (3D).

Ejemplo comparativo 2 - Preparación de catalizadores Ni-WCx/MC, Ni-WCx/CMK-3 y Ni-WCx/AC por co-impregnación

Se impregnó 1,0 g del soporte de carbono con una solución acuosa que contenía 0,588 g de metatungstato de amonio (AMT) y 0,157 g de nitrato de níquel en 3-4 ml H₂O, seguido de secado a 120 °C en un horno. A continuación, se carburizó el catalizador precursor en un flujo de H₂ de 60 ml/min con calentamiento controlado: desde la temperatura ambiente hasta 450 °C a 8,8 °C/min y después a 750 °C a 1 °C/min y manteniéndolo a esa temperatura durante 1 hora. Las carga teóricas de W y Ni en el catalizador fueron 30 % en peso y 2 % en peso respectivamente.

Tal como se muestra en la Fig. 3, los picos de difracción XRD del carburo de tungsteno en los catalizadores promovidos con níquel son más nítidos que los obtenidos sin adición de Ni, lo cual indica que la adición de Ni promovió la agregación de las partículas de carburo de tungsteno.

Ejemplo 5 - Experimentos de degradación catalítica de celulosa

Se cargó 1,0 g de celulosa, 0,3 g del catalizador preparado tal como se ha descrito y 100 ml de agua en un reactor de 300 ml. Se rellenó el reactor con hidrógeno y se ventiló seis veces para eliminar el aire. A continuación, se aumentó la presión de hidrógeno en el reactor a 6MPa. Se agitó la mezcla a 1000 rpm. Mientras tanto, se elevó la temperatura en el interior a 245 °C. Después de hacerlo reaccionar durante treinta minutos, se enfrió la mezcla en el reactor a temperatura ambiente y se filtró para producir un sobrenadante. Se analizó el sobrenadante utilizando cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) con columna de intercambio de iones de calcio y se detectó utilizando un detector del índice de refracción. Se determinaron las conversiones de celulosa según el cambio del peso del sólido seco antes y después de la reacción. Se calculó el rendimiento de los productos líquidos de acuerdo con la ecuación: rendimiento (%) = (peso del producto) / (peso de la celulosa) x100 %.

Tabla 3 Conversión catalítica de celulosa en presencia de varios catalizadores

Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento (%)				
		EG	Sor.	Man.	Eri.	PG
WCx/MC	100	72,9	1,2	1,4	1,5	5,1
WCx/CMK-3	100	71,1	1,7	2,4	1,9	6,4
WCx/CMK-8-10 % en peso	100	54,1	1,0	2,2	1,5	5,2
WCx/AC	100	47,5	0,6	1,1	1,1	3,6
WCx/MC-60 % en peso	100	70,2	1,8	1,6	1,9	4,8
WCx/MC-R4	100	52,4	0	0,6	1,2	6,2
WCx/MC-R2	100	53,1	1,1	1,3	1,6	6,7
WCx/MC-R1	99,5	57,9	2,3	1,4	1,3	4,9
Ni-WCx/MC	100	74,4	2,2	3,0	2,3	4,5
Ni-WCx/CMK	100	72,4	1,5	2,5	1,5	5,3
Ni-WCx/AC	100	61,7	5,4	3,9	4,2	3,4

Nota: EG, Sor., Man., Eri. y PG representan etilen glicol, sorbitol, manitol, eritritol y 1,2-propilen glicol, respectivamente. Además del porcentaje de carga indicado en la Tabla 3, las cargas de catalizadores de W y Ni son el 30 % en peso y el 2 % en peso.

Tal como se muestra en la Tabla 3, utilizando distintos catalizadores de carburo de tungsteno soportados sobre carbono mesoporoso según la presente invención, se degradó la celulosa en etilen glicol con una alta actividad y

- selectividad incluso sin níquel como promotor. El rendimiento de etilen glicol sobrepasó el 70 %. La alta actividad de los catalizadores soportados sobre carbono mesoporoso puede basarse en la estructura mesoporosa del soporte de MC que potencia la dispersión del carburo de tungsteno y el transporte del reactivo y las moléculas productos, lo cual conlleva una selectividad significativamente mejor. La adición de níquel aumentó el rendimiento de etilen glicol.
- 5 Por otra parte, para los catalizadores soportados sobre carbono mesoporoso, la adición de níquel causó la agregación de las partículas de carburo de tungsteno. En consecuencia, el aumento del rendimiento de etilen glicol no fue obvio.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un catalizador que es un catalizador de carburo de tungsteno soportado sobre carbono mesoporoso:
- 5 en donde
el carbono mesoporoso es el soporte que tiene área superficial y volumen de poro altos;
el catalizador de carburo de tungsteno se dispersa sobre la superficie o en los canales del soporte de carbono;
el componente de metal de W representa entre 30 y 42 % en peso; en donde en dicho método de preparación, (i)
- 10 el soporte se sintetiza por nanomoldeo, según lo cual se sintetiza MC y CMK-3 utilizando sol de sílice comercial o SBA-15 ordenado, respectivamente como matriz dura; se impregna 1,0 de matriz dura con 1,0-2,1 g de sacarosa, 0,1-0,3 g de H₂SO₄ concentrado y 5-8 ml H₂O, y se seca la mezcla resultante a 95-110 °C durante 6 horas y 160-170 °C durante 6 horas; se carboniza el sólido final a 800-900 °C en N₂ durante 3-6 horas; se separa la matriz dura utilizando 5 % en peso de HF o solución 2 M NaOH a 60-80 °C durante 2-24 horas; tras la filtración, el
- 15 lavado y el secado a 80-120 °C, se obtiene el MC CMK-3; y (ii) se prepara el catalizador impregnando el MC o CMK-3 con una solución de tungsteno y, opcionalmente, sal(es) de níquel; secado a 110-120 °C y carburización en un flujo de H₂ durante más de 1 hora; se carburiza el catalizador sin Ni a 850-900 °C y se carburiza el catalizador con Ni a 700-750 °C.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador contiene un promotor de Ni que representa entre el 2 y el 5 % en peso.
3. El método de la reivindicación 1, o la reivindicación 2, en donde se utiliza como matriz dura el sol de sílice comercial.
- 25 4. Uso de un catalizador tal como se prepara según el método de la reivindicación 1, 2 o 3, para conversión catalítica directa de celulosa en etilen glicol.
- 30 5. el uso tal como se define en la reivindicación 4, en donde la reacción se lleva a cabo en un reactor a alta presión sellado con agitación, la relación en peso entre la celulosa y el agua es 1:100; la relación en peso entre la celulosa y el catalizador es 10:3, la presión de hidrógeno inicial dentro a temperatura ambiente es 6 MPa; la temperatura de reacción es 245 °C, y el tiempo de reacción es 30 min.

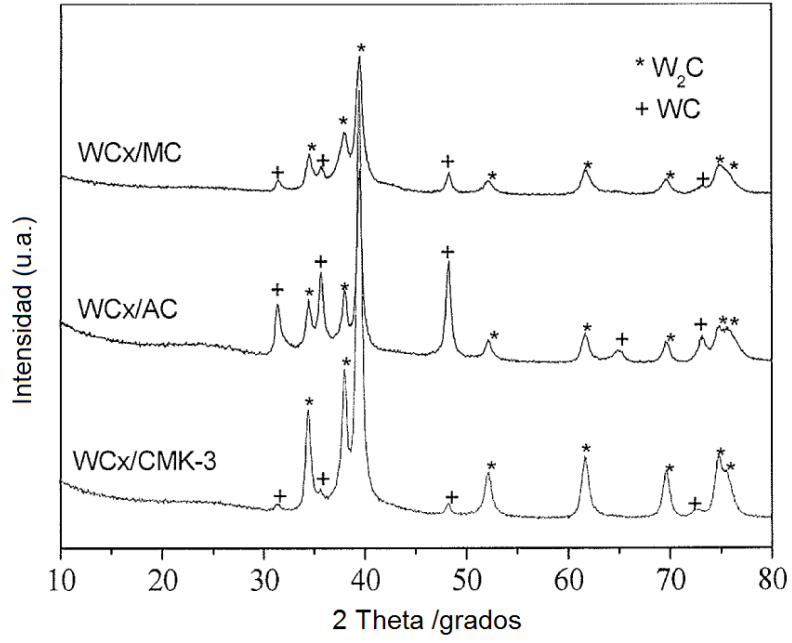


Figura 1

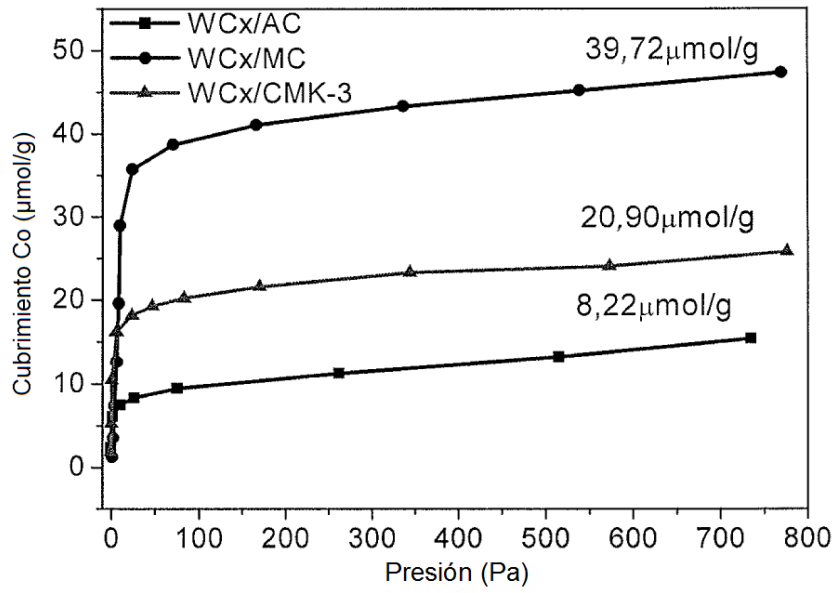


Figura 2

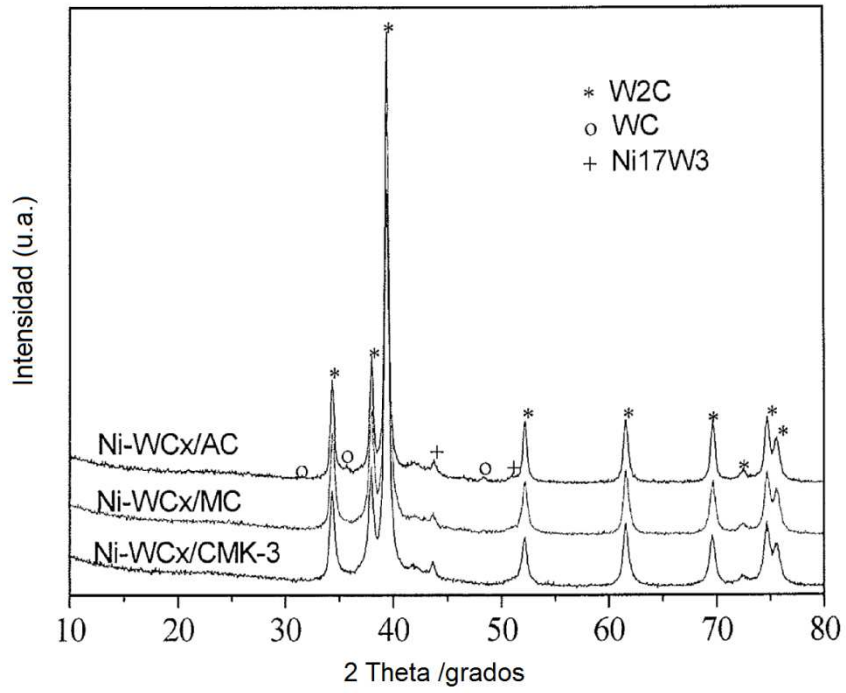


Figura 3