

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 708**

51 Int. Cl.:

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 27/14 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10801479 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2519347**

54 Título: **Método para producir alfa-olefinas mediante descomposición catalítica de un precursor de metil-octil-éter**

30 Prioridad:

29.12.2009 US 290779 P

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

26.05.2016

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**FERRARI, DANIELA;
MARTINEZ JOARISTI, ALBERTO;
BARDIN, BILLY B. y
MEIMA, GARMT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 571 708 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

Método para producir alfa-olefinas mediante descomposición catalítica de un precursor de metil-octil-éter

La presente invención se refiere a un método para la producción de alfa-olefinas (α -olefinas), y en particular para mejorar la producción del 1-octeno, descomponiendo catalíticamente un precursor de metil-octil-éter (MOE) con un sustrato de catalizador dopado y aumentando la conversión de un precursor de MOE y/o una selectividad, pureza, y/o rendimiento de una α -olefina particular, bajo algunas condiciones con respecto a un sustrato sin dopar.

Entre otros usos comerciales, las α -olefinas se usan como comonomeros en la polimerización para formar plásticos, p. ej., polietileno. Dichas α -olefinas requieren un mínimo nivel de pureza en la polimerización para formar plásticos que tengan las características deseadas. El 1-octeno es un ejemplo de una α -olefina usada en la polimerización para formar el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene). La pureza del 1-octeno se define como la relación entre el 1-octeno y sus isómeros. La conversión de MOE se define como la fracción en moles del precursor de MOE que se convierte durante una reacción. En general, la pureza del 1-octeno disminuye al aumentar la conversión del precursor de MOE en 1-octeno y aumentan los isómeros indeseados de octeno. Los isómeros indeseados de octeno contienen un doble enlace de carbono en una posición distinta a la posición 1.

Se usan diversos catalizadores para la producción de α -olefinas a partir de un precursor con un grupo metilo, que tiene un enlace éter a un alcano de cadena lineal con al menos cuatro átomos de carbono. Por ejemplo, se usa un sustrato de γ -alúmina sin dopar para la conversión de un precursor de MOE para producir 1-octeno. A una temperatura de 290°C, un sustrato de γ -alúmina sin dopar logra inicialmente una pureza deseada, p. ej., de al menos 96,0, y una selectividad, p. ej., de al menos 90,0, de 1-octeno como se midió en base a un porcentaje en moles (% en moles). Sin embargo, tanto la pureza del 1-octeno como la selectividad, disminuyen a medida que aumenta la conversión del precursor de MOE en 1-octeno, cuando se usa el sustrato de γ -alúmina sin dopar a una temperatura de 290°C y superior.

A una temperatura inferior, p. ej., de 260°C, tanto la conversión del precursor de MOE con el sustrato de γ -alúmina sin dopar como la selectividad por el 1-octeno, se reducen notablemente en comparación con un nivel obtenido en las conversiones iniciales con el sustrato de γ -alúmina sin dopar a 290°C. Mantener un nivel de conversión en % en moles del precursor de MOE ($[MOE]_{conv}$) que sea aceptable, p. ej., de al menos 75,0, se logra a una temperatura inferior a 290°C con un sustrato de catalizador dopado, mientras que también aumenta un % en moles la selectividad por 1-octeno ($[1-octeno]_{sel}$), como se muestra en la tabla, a continuación.

La presente invención describe un método para producir una cantidad de α -olefinas, descomponiendo catalíticamente un precursor de metil-octil-éter usando una composición catalítica formada dopando un sustrato de γ -alúmina con al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en bismuto (Bi), cobre (Cu), galio (Ga), fósforo (P), estaño (Sn), y cinc (Zn). Una cantidad de cada elemento usado en el dopaje está dentro de un intervalo de 150 partes por millón (ppm) a 1.000 ppm con respecto al peso total del sustrato de γ -alúmina dopado. La composición catalítica dopada tiene una capacidad mejorada para producir α -olefinas con respecto al sustrato de γ -alúmina sin dopar. Las composiciones catalíticas dopadas descomponen catalíticamente el precursor de MOE. El rendimiento de 1-octeno en % en moles ($[1-octeno]_{rend}$) aumenta al mejorar la selectividad por 1-octeno y/o la conversión del precursor de MOE al % en moles deseado de pureza de 1-octeno ($[1-octeno]_{pur}$) con respecto al sustrato de γ -alúmina sin dopar, como se muestra en la tabla, a continuación.

Una composición catalítica útil para producir α -olefinas, también se puede formar dopando el sustrato de γ -alúmina con al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Bi, Cu, Ga, P, Sn, y Zn, de los cuales al menos un elemento se combina cuando se dopa con al menos un elemento que consiste en cesio (Cs), litio (Li), y magnesio (Mg). Una cantidad de cada uno de estos elementos está dentro de un intervalo de 150 ppm a 1.000 ppm con respecto al peso total del sustrato de γ -alúmina dopado.

La patente de EE.UU. n° 7.342.144, concedida a OXENO Olefinchemie GmbH, muestra catalizadores para producir α -olefinas a partir de un precursor de MOE que incluye metales alcalinos, p. ej., Cs y Li, y metales alcalinotérreos, p. ej., Mg. Sin embargo, la referencia muestra que estos metales se usan individualmente o combinados entre sí. La referencia no describe una composición catalítica formada con al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Bi, Cu, Ga, P, Sn, y Zn, en particular donde el al menos un elemento se combina con al menos un elemento que consiste en Cs, Li, y Mg.

La solicitud de patente de EE.UU. 2003/220192 describe composiciones de soporte catalítico que comprenden alúmina, principalmente γ -alúmina, dentro de las cuales se han incorporado pequeñas cantidades de bismuto y fósforo, durante la preparación de la mezcla de extrusión de soporte.

La patente europea EP 1205235 describe un sistema y un método para la reducción del óxido de nitrógeno en gases de escape ricos en oxígeno que combina plasma no térmico con catalizador metálico de γ -alúmina dopado.

La patente británica GB 1499199 describe un procedimiento para producir hidrocarburos aromáticos en presencia de una composición catalítica que comprende alúmina promovida por cinc o un compuesto de cinc.

La patente de EE.UU. 4.895.816 describe un lecho catalítico fijo que comprende un soporte de alúmina sustancialmente esférica que contiene un elemento promotor, preferiblemente óxidos y/o sulfuros de Mo, Co, Ni, y mezclas de dos o más de estos compuestos.

- 5 La patente europea EP 183861 se refiere a una composición catalítica que comprende un componente del grupo platino, un componente de estaño, un componente de indio, y un componente alcalino o alcalinotérreo y un material de soporte poroso para usar en la deshidrogenación de hidrocarburos.

La patente británica GB 1499297 describe un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos de parafina en olefinas, que comprende un vehículo de alúmina activa que tiene depositado sobre la misma platino, un metal alcalino, y al menos uno de los tres metales galio, indio y talio.

- 10 La patente europea EP 2186784 describe un procedimiento para la preparación y recuperación de olefinas usando un catalizador de deshidrogenación que comprende al menos un metal de grupo platino, un metal promotor, un metal modificador y un metal vehículo poroso.

Las Fórmulas para calcular la conversión, selectividad, rendimiento, y otros parámetros de productividad se muestran, a continuación, estando todas las cantidades en moles:

$$15 \quad [\text{MOE}]_{\text{conv.}} = \frac{\text{entrada de MOE } [\text{MOE}]_{\text{ent.}} - \text{salida de MOE } ([\text{MOE}]_{\text{sal.}})}{[\text{MOE}]_{\text{ent.}}} \times 100$$

$$[\text{1-octeno}]_{\text{sel.}} = \frac{\text{salida del [1-octeno]}}{\text{salida del [producto total]}} \times 100$$

$$[\text{1-octeno}]_{\text{pur.}} = \frac{\text{salida del [1-octeno]}}{\text{salida de ([1-octeno] + [isómeros de octeno])}} \times 100$$

$$[\text{1-octeno}]_{\text{rend.}} = [\text{MOE}]_{\text{conv.}} \times [\text{1-octeno}]_{\text{sel.}} / 100$$

- 20 Los elementos dopantes en el grupo descrito se usan, bien individualmente o combinados en el dopaje. Las composiciones catalíticas dopadas se preparan generalmente para los ensayos como sigue, aunque las variaciones en la preparación, concentración y/o impregnación, entre otros parámetros, están dentro del alcance de esta divulgación.

- 25 Los precursores de elementos dopantes de Bi, Cs, Cu, Ga, Li, Mg, P, Sn, y Zn adecuados, se obtienen de proveedores de compuestos comerciales que contienen estos elementos. Los compuestos que contienen los elementos dopantes se enumeran respectivamente como sigue, junto con un número CAS correspondiente: nitrato de bismuto pentahidratado 10035-06-0; nitrato de cesio 7789-18-6; nitrato de cobre (II) hemipentahidratado 19004-19-4; nitrato de galio (III) hidratado 69365-72-6; nitrato de litio 12333-11-8; nitrato de magnesio hexahidratado 134477-34-4; hidrógeno fosfato de amonio 7783-28-0; cloruro de estaño (II) 7772-99-8; y nitrato de cinc hexahidratado 1310-58-3. Estos precursores de elementos dopantes se disuelven para lograr una concentración de composición deseada en un disolvente apropiado para formar una disolución madre.

Una γ -alúmina adecuada, p. ej., número CAS 11092-32-3 o 90669-62-8, es el sustrato para las composiciones catalíticas dopadas. La γ -alúmina es también el catalizador comparativo (Comp.) de referencia.

- 35 Como un ejemplo de preparación y ensayo a escala de laboratorio de una composición catalítica, se deposita una cantidad del sustrato de γ -alúmina, p. ej., 250-260 miligramos (mg), en un vial. Se preparan disoluciones madre de compuestos precursores catalíticos y se preparan disoluciones para impregnación, tomando las cantidades deseadas de disoluciones madre de los compuestos precursores y, cuando se usa más de un compuesto precursor catalítico, se mezclan las disoluciones madre.

- 40 Durante el procedimiento de impregnación, se agita un vial que contiene el sustrato de γ -alúmina y, después de la adición por goteo de la disolución de impregnación, se agitan los contenidos de cada tubo. A continuación, el sustrato impregnado se seca bajo vacío moderado a 90°C durante 3 horas (h) y se transfiere a un recipiente para almacenar.

- 45 Con el fin de llevar a cabo los ensayos catalíticos, se cargan aproximadamente 200 microlitros (μl) de cada composición catalítica en un reactor, al igual que el sustrato de γ -alúmina. El reactor es un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 3,8 milímetros (mm) y una longitud de 135 mm. El tubo de acero inoxidable se coloca en un bloque calentador de cerámica y se calienta eléctricamente. El reactor se calienta en flujo de nitrógeno gaseoso (N_2) desde la temperatura ambiente hasta 270°C a presión atmosférica. La temperatura se mide por medio de un termopar situado por encima del lecho de catalizador. La temperatura se controla por medio de un termopar

colocado en el bloque calentador. La alimentación del precursor de MOE se gasifica en una zona de precalentamiento mantenida a la misma temperatura, después de lo cual, el precursor de MOE se alimenta al reactor. El precursor de MOE se alimenta al reactor a una velocidad de alimentación de 0,4 gramos por hora (g/h) a 270°C y se alimentan 8 mililitros/minuto (ml/min) de N₂ al 13% en helio al reactor a una presión de 250 kPa. La reacción se deja que se establezca a 270°C durante 12-15 horas. Para los ensayos, la temperatura se varía entre 275°C y 290°C para las composiciones catalíticas dopadas y entre 260°C a 290°C para el sustrato de γ -alúmina sin dopar. El producto gaseoso se analiza mediante cromatografía de gases (GC, del inglés gas chromatography) usando conductividad térmica (TC, del inglés thermal conductivity) y detectores de ionización de llama (FID, del inglés flame ionization detectors).

10 EJEMPLOS (Ej.)/Comparativos (Comp.)

Ejs./ Comps.	Dopante Elementos	Temperatura (° C.)	[MOE] _{conv.} (mol %)	[1-octeno] _{pur.} (mol %)	[1-octeno] _{sel.} (mol %)	[1-octeno] _{rend.} (mol %)
Comp. 1	Ninguno	290	97,9	93,6	92,7	90,7
Comp. 2	Ninguno	260	62,8	96,8	89,9	56,4
Ej. 1	Cu 600	290	86,6	96,1	92,1	79,7
Ej. 2	Cu 600/Zn 400	290	81,8	96,4	94,4	77,2
Ej. 3	Cu 300/Ga 300	275	74,1	96,2	93,9	69,5
Ej. 4	Cu 300/Li 300	290	77,1	96,7	94,1	72,5
Ej. 5	Cu 300/Mg 300	290	85,4	96,3	92,0	78,6
Ej. 6	Sn 600/Li 400	280	76,4	97,1	91,9	70,2
Ej. 7	Bi 300/Cs 300	275	75,2	96,1	91,0	68,4
Ej. 8	P 300/Mg 300	275	78,3	96,2	91,7	71,8

La tabla anterior muestra los resultados del uso de un único dopante catalítico o una combinación de 2 elementos dopantes, como lo indica el Ej., en contraste con el sustrato de γ -alúmina sin dopar, como lo indica el Comp. La tabla muestra que el sustrato de γ -alúmina se dopa usualmente con 600 ppm cuando se usa un único elemento como un dopante, y se dopa usualmente con 300 ppm de cada 2 elementos cuando los 2 se combinan como dopantes. Sin embargo, se usan cantidades variadas de cada elemento en el grupo de Bi, Cs, Cu, Ga, Li, Mg, P, Sn, y Zn como dopantes, como se muestra mediante algunas de las combinaciones en la tabla, y permanecen en el intervalo de 150 ppm a 1.000 ppm con respecto al peso total del sustrato de γ -alúmina dopado. Por ejemplo, en el Ej. 2 se combinan 600 ppm de Cu con 400 ppm de Zn y en el Ej. 5 se combinan 600 ppm de Sn con 400 ppm de Li. Los valores mostrados en la tabla para [MOE]_{conv.}, [1-octeno]_{pur.}, [1-octeno]_{sel.}, y [1-octeno]_{rend.} se calculan en % en moles, usando las fórmulas presentadas antes.

Con referencia al Ej. 2 en la anterior tabla para ilustrar la preparación de la composición catalítica, se impregnan 250 mg de γ -alúmina con 197 μ l de una disolución que contiene 0,012 moles de nitrato de cobre hemipentahidratado por litro (mol/l) y 0,008 mol/l de nitrato de cinc hexahidratado disuelto en agua (H₂O). La muestra se seca a 90°C durante 2 horas y luego se calcina a 450°C durante 3 horas. La cantidad de Cu en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 600 ppm y la cantidad de Zn es de 400 ppm.

Ej. 1: se repite el Ej. 2 pero se impregnan 500 mg de γ -alúmina con 404 μ l de una disolución que contiene 0,012 mol/l de nitrato de cobre hemipentahidratado disuelto en H₂O. La cantidad de Cu en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 600 ppm.

Ej. 3: se repite el Ej. 2 pero se impregnan 250 mg de γ -alúmina con 197 μ l de una disolución que contiene 0,006 mol/litro de nitrato de cobre hemipentahidratado y 0,006 mol/l de nitrato de galio hidratado disuelto en H₂O. La cantidad de Cu en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 300 ppm y la cantidad of Ga es de 300 ppm.

Ej. 4: se repite el Ej. 1 pero se impregnan 500 mg de γ -alúmina con 404 μ l de una disolución que contiene 0,006 mol/l de nitrato de cobre hemipentahidratado y 0,054 mol/l de nitrato de litio disuelto en H₂O. La cantidad de Cu en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 300 ppm y la cantidad de Li es de 300 ppm.

Ej. 5: se repite el Ej. 2 pero se impregnan 250 mg de γ -alúmina con 197 μ l de una disolución que contiene 0,006 mol/l de nitrato de cobre hemipentahidratado y 0,016 mol/l de nitrato de magnesio hexahidratado disuelto en H_2O . La cantidad de Cu en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 300 ppm y la cantidad de Mg es de 300 ppm.

5 Ej. 6: se repite el Ej. 2 pero se impregnan 250 mg de γ -alúmina con 197 μ l de una disolución que contiene 0,007 moles/litro de cloruro de estaño, 7,8 μ l de ácido clorhídrico, y 0,07 mol/l de nitrato de litio disuelto en H_2O . La cantidad de Sn en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 600 ppm y la cantidad de Li es de 400 ppm.

Ej. 7: se repite el Ej. 2 pero se impregnan 250 mg de γ -alúmina con 197 μ l de una disolución que contiene 0,002 mol/l de nitrato de bismuto pentahidratado y 0,003 mol/l de nitrato de cesio disuelto en H_2O . La cantidad de Bi en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 300 ppm y la cantidad de Cs es de 300 ppm.

10 Ej. 8: se repite el Ej. 2 pero se impregnan 250 mg de γ -alúmina con 197 μ l de una disolución que contiene 0,012 mol/l de hidrogenofosfato de diamonio y 0,016 mol/l de nitrato de magnesio hexahidratado disuelto en H_2O . La cantidad de P en el peso total del sustrato de γ -alúmina dopado es de 300 ppm y la cantidad de Mg es de 300 ppm.

15 El Comp. 1 muestra que el uso del sustrato de γ -alúmina sin dopar a 290°C da como resultado un valor en % en moles de [1-octeno]_{pur} de 93,6. El Comp. 2 muestra que el uso del sustrato de γ -alúmina sin dopar a 260°C da como resultado un valor de [1-octeno]_{pur} aumentado de 96,8. Sin embargo, el uso del sustrato de γ -alúmina sin dopar a 260°C en el Comp. 2 da como resultado una [MOE]_{conv}, marcadamente inferior p. ej., de 62,8 en comparación con 97,9 del Comp. 1, y un [1-octeno]_{rend}, marcadamente inferior p. ej., de 56,4 en comparación con 90,7 del Comp. 1.

20 El Ej. 1 muestra que dopar el sustrato de γ -alúmina con 600 ppm de Cu aumenta la [MOE]_{conv} hasta 86,6, en contraste con 62,8 del Comp. 2, mientras que la [1-octeno]_{sel} aumenta hasta 92,1, en contraste con 89,9 del Comp. 2, y el [1-octeno]_{rend} aumenta hasta 79,7, en contraste con 56,4 del Comp. 2. Se obtienen estos resultados mejorados al tiempo que se mantiene la [1-octeno]_{pur} en o por encima de un mínimo de 96,0, p. ej., de 96,1, cuando la reacción se lleva a cabo a 290°C, en contraste con el valor de [1-octeno]_{pur} de 93,6 mostrado en el Comp. 1.

25 El Ej. 2 muestra que dopar con una combinación de 600 ppm de Cu y 400 ppm de Zn, aumenta los valores de [MOE]_{conv} hasta 81,8, [1-octeno]_{sel} hasta 94,4, y [1-octeno]_{rend} hasta 77,2, en contraste con el Comp. 2. En particular, la [1-octeno]_{sel} de 94,4% en moles aumenta por encima de la mostrada en el Ej. 1.

El Ej. 5 muestra que dopar con una combinación de Cu 300/Mg 300 también aumenta los valores de [MOE]_{conv} hasta 85,4, [1-octeno]_{sel} hasta 92,0, y [1-octeno]_{rend} hasta 78,6, en contraste con el Comp. 2.

30 Los Ejs. 3 y 4 muestran que reducir la concentración de Cu hasta 300 ppm cuando se dopa en combinaciones con 300 ppm de Ga (Ej. 3) o 300 ppm de Li (Ej. 4) disminuye los valores de [MOE]_{conv} y [1-octeno]_{rend}, en contraste con los valores en % en moles obtenidos con el Ej. 1. Sin embargo, la [1-octeno]_{sel} aumenta hasta 93,9 en el Ej. 3 y aumenta hasta 94,1 en el Ej. 4, en contraste con 89,9 en el Comp. 2, y permanece cercana al valor de 94,4 obtenido con la combinación del Ej. 2.

35 Los Ejs. 1, 2, y 5 muestran que los elementos dopantes y las combinaciones de elementos dopantes particulares aumentan el % en moles de la [MOE]_{conv} hasta al menos 80,0, en contraste con 62,8 del Comp. 2, al tiempo que se mantiene la [1-octeno]_{pur} en o por encima de un mínimo de 96,0.

40 Los Ejs. 1, 2, y 5 muestran que los elementos dopantes y las combinaciones de elementos dopantes particulares aumentan el % en moles del [1-octeno]_{rend} hasta al menos 75,0, en contraste con 56,4 del Comp. 2. Además, todos los elementos dopantes de Bi, Cs, Ga, Li, Mg, P, Sn, y Zn, cuando se usan en combinaciones mostradas en la tabla, y el elemento dopante de Cu, cuando se usa sólo, aumentan el % en moles de la [1-octeno]_{sel} por encima de 91,0, en contraste con 89,9 del Comp. 2.

45 Adicionalmente, los elementos dopantes y las combinaciones de elementos dopantes particulares aumentan uno o más de los valores en % en moles de [MOE]_{conv}, [1-octeno]_{sel}, y [1-octeno]_{rend}, en contraste con el Comp. 2, cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura, por debajo de 290°C, p. ej., a 275-280°C. Por ejemplo, Cu 300/Ga 300 (Ej. 3) aumenta el valor de [1-octeno]_{sel} hasta 93,9 a 275°C, Sn 600/Li 400 (Ej. 6) aumenta el valor de [1-octeno]_{sel} hasta 91,9 a 280°C, Bi/Cs 300 300 (Ej. 7) aumenta el valor de [1-octeno]_{sel} hasta 91,0 a 275°C, y P 300/Mg 300 (Ej. 8) aumenta el valor de [1-octeno]_{sel} hasta 91,7 a 275°C, en contraste con 89,9 del Comp. 2.

REIVINDICACIONES

1. Un método mejorado para producir una alfa-olefina descomponiendo catalíticamente un precursor de metil-octil-éter, en donde la mejora comprende usar una composición catalítica que comprende un sustrato de gamma-alúmina dopado con al menos un elemento seleccionado de bismuto, cobre, galio, fósforo, estaño, y cinc, estando una cantidad de cada elemento en un intervalo de 150 partes por millón a 1.000 partes por millón, con respecto al peso total del sustrato de gamma-alúmina dopado para descomponer catalíticamente el precursor de metil-octil-éter y aumentar el rendimiento de la alfa-olefina, mejorando la selectividad por la alfa-olefina y/o la conversión del metil-octil-éter a una pureza de alfa-olefina deseada, con respecto al sustrato de gamma-alúmina sin dopar.
2. El método según la reivindicación1, en donde la alfa-olefina es 1-octeno.
3. El método según la reivindicación 1, en donde al menos un elemento o combinación consiste en cobre, galio, estaño y/o cinc.
4. El método según la reivindicación 1, en donde al menos un elemento o combinación es cobre y/o cinc.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en donde el al menos un elemento se combina con al menos un elemento que consiste en cesio, litio, y magnesio, estando una cantidad de cada elemento en el intervalo de 150 partes por millón a 1.000 partes por millón, con respecto al peso total del sustrato de gamma-alúmina dopado.