

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 108**

51 Int. Cl.:

C07C 7/163 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

C07C 11/10 (2006.01)

C10G 45/40 (2006.01)

C10G 65/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2019** **E 19150659 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2023** **EP 3680224**

54 Título: **Procedimiento para eliminar hidrocarburos poliinsaturados de corrientes de hidrocarburos C4 en presencia de mercaptano, disulfuros e hidrocarburos C5**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2023

73 Titular/es:

EVONIK OXENO GMBH & CO. KG (100.0%)
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE

72 Inventor/es:

PEITZ, STEPHAN;
STOCHNIOL, GUIDO;
WINTERBERG, MARKUS;
SCHALLENBERG, JÖRG;
RIX, ARMIN MATTHIAS y
WOLFF, ANDREAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 953 108 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

Procedimiento para eliminar hidrocarburos poliinsaturados de corrientes de hidrocarburos C4 en presencia de mercaptano, disulfuros e hidrocarburos C5

La invención se refiere a un procedimiento de dos etapas para eliminar hidrocarburos poliinsaturados de corrientes de hidrocarburos C4 que, además de hidrocarburos C4, también contienen hidrocarburos C5 y mercaptanos y/o disulfuros.

Las corrientes de hidrocarburos C4 que contienen olefinas utilizadas en la industria petroquímica son normalmente mezclas de hidrocarburos C4 de craqueadores catalíticos (FCC-C4) o de craqueadores a vapor (craqueado C4). También se pueden utilizar mezclas de mezclas de hidrocarburos C4 de diferentes orígenes (corte C4) en procedimientos petroquímicos. Además de los n-butenos 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno, isobuteno y los alcanos homólogos butano e isobutano, las mezclas técnicas de hidrocarburos C4, tales como las mezclas mencionadas anteriormente, contienen normalmente compuestos poliinsaturados, en particular 1,3-butadieno, but-3-en-1-ino y 1,2-butadieno. Antes de que las mezclas de hidrocarburos C4 estén disponibles para procesos tales como la oligomerización o antes de que los compuestos individuales puedan aislarse de las mezclas C4, a menudo es necesario eliminar los hidrocarburos poliinsaturados.

Las mezclas de hidrocarburos C4 de craqueadores a vapor o craqueadores catalíticos pueden contener proporciones elevadas de compuestos poliinsaturados, en particular proporciones elevadas (40+% en peso) de 1,3-butadieno. Entonces, el procesamiento se realiza inicialmente reduciendo la cantidad de los compuestos poliinsaturados, por ejemplo mediante una destilación extractiva, a valores inferiores o iguales al 1% en peso, con respecto a la composición total de la mezcla de hidrocarburos C4. La mezcla resultante con solo pequeñas proporciones de butadieno también se denomina refinado I, de la que después se puede eliminar el isobuteno para producir el refinado II.

El procesamiento posterior normalmente comprende una etapa adicional para la eliminación (casi) completa de los hidrocarburos poliinsaturados. El documento EP 2 590 913 A1 divulga una hidrogenación selectiva de los hidrocarburos poliinsaturados todavía presentes en presencia de hidrógeno. A este respecto, para evitar reacciones secundarias y estados de la instalación no deseados, el hidrógeno requerido debe estar presente en forma disuelta homogéneamente en la mezcla de alimentación C4. Sin embargo, la solubilidad del hidrógeno en mezclas de hidrocarburos C4 presenta un límite superior, lo que impone una restricción al contenido máximo de hidrocarburos poliinsaturados que es permisible en la alimentación para la hidrogenación selectiva; para ser más exactos, la cantidad de hidrocarburos poliinsaturados que se puede hidrogenar (selectivamente) mediante la cantidad máxima soluble de hidrógeno.

Para lograr la conversión (casi) completa de los hidrocarburos poliinsaturados, las mezclas de hidrocarburos C4 utilizadas solo pueden contener la cantidad máxima de hidrocarburos poliinsaturados que pueden hidrogenarse con la cantidad máxima soluble de hidrógeno. Esto es problemático para los procesos técnicos dado que la composición de las mezclas de hidrocarburos C4 utilizadas experimenta fluctuaciones naturales, que difícilmente pueden absorberse con una limitación de este tipo con respecto a la cantidad máxima de hidrocarburos poliinsaturados.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención era proporcionar un procedimiento que pudiera reaccionar de forma más flexible a las fluctuaciones en la cantidad de hidrocarburos poliinsaturados y con el que se pudieran eliminar cantidades potencialmente mayores de hidrocarburos poliinsaturados de las corrientes de hidrocarburos C4.

El objeto en el que se basa la presente invención se logra mediante el procedimiento según la reivindicación 1. En las reivindicaciones subordinadas se especifican formas de realización preferidas.

El procedimiento según la invención es un procedimiento de dos etapas para eliminar hidrocarburos poliinsaturados de corrientes de hidrocarburos C4 que contienen olefinas que, además de hidrocarburos C4, también contienen hidrocarburos C5 en el intervalo entre el 0,01% y el 5% en peso y mercaptanos y/o disulfuros en el intervalo entre el 0,01 y el 200 ppm en peso. A este respecto, en la primera etapa, al menos una parte de los hidrocarburos poliinsaturados de la corriente de hidrocarburos C4 que contiene olefinas, en una primera zona de reacción constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, se hidrogena y/o se hace reaccionar con los mercaptanos y/o disulfuros de la corriente de hidrocarburos C4 que contiene olefinas, en el que la primera etapa se lleva a cabo utilizando un primer catalizador que contiene al menos dos metales del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente paladio y platino, y en presencia de hidrógeno y en ausencia de monóxido de carbono, y en el que en la primera etapa un máximo del 80% en moles de los hidrocarburos poliinsaturados presentes de la corriente de hidrocarburos C4 se hidrogena y/o se hace reaccionar, en el que la relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados se encuentra entre 0,01 y 0,8. En una forma de realización preferida, los hidrocarburos poliinsaturados se hidrogenan parcialmente y se hacen reaccionar parcialmente con los mercaptanos y/o disulfuros de la corriente de hidrocarburos C4 que contienen olefinas. A este respecto, tampoco se supera la cantidad máxima que se desea hacer reaccionar del 80% en moles de hidrocarburos poliinsaturados. Los mercaptanos se eliminan preferentemente de la corriente de hidrocarburos C4 que contienen olefinas a un nivel inferior al límite de detección.

Después de la primera etapa y antes de la segunda etapa, se realiza al menos una separación de productos de alto punto de ebullición, eliminándose los productos de reacción formados en la reacción de los hidrocarburos poliinsaturados con los mercaptanos y/o disulfuros y, opcionalmente, al menos una parte de los hidrocarburos C5 de la corriente de hidrocarburos C4.

En la segunda etapa del procedimiento según la invención, los hidrocarburos poliinsaturados de la corriente de hidrocarburos C4 que contiene olefinas que no han reaccionado en la primera etapa, en una segunda zona de reacción que está constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, utilizando un segundo catalizador que es un único metal del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente paladio, se hidrogenan selectivamente en presencia de hidrógeno y monóxido de carbono. El catalizador utilizado en la primera etapa y el catalizador utilizado en la segunda etapa son diferentes entre sí.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que en la primera etapa no solo se pueden hidrogenar al menos una parte de los hidrocarburos poliinsaturados, en particular 1,3-butadieno y/o 1,2-butadieno y/o but-3-en-1-ino, sino que también se pueden hacer reaccionar y después separarse mercaptanos y/o disulfuros, que están presentes en cantidades muy pequeñas en las mezclas técnicas de hidrocarburos C4 y que deben eliminarse debido a sus propiedades, que dañan el catalizador para los procesos posteriores. Como resultado, la cantidad máxima permisible de hidrocarburos poliinsaturados en la corriente de hidrocarburos C4 que contiene olefinas que se desea purificar casi se duplica en comparación con la hidrogenación selectiva. La concentración de hidrocarburos poliinsaturados en las corrientes técnicas de hidrocarburos C4 experimenta fluctuaciones relacionadas con el proceso. Estas fluctuaciones en la concentración de hidrocarburos poliinsaturados en la corriente técnica de hidrocarburos C4 pueden absorberse, por lo tanto, mucho más fácilmente mediante el procedimiento según la invención.

La primera etapa, es decir, la hidrogenación de los hidrocarburos poliinsaturados y/o la reacción de los hidrocarburos poliinsaturados con los mercaptanos y/o disulfuros en la corriente de hidrocarburos C4, se realiza en presencia de hidrógeno. Para evitar la aparición de reacciones secundarias tales como la hidrogenación completa a alcanos o la isomerización del doble enlace de 1-olefinas a olefinas internas, la cantidad de hidrógeno utilizada en la primera etapa no debe ser demasiado alta. La relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados en la primera etapa se encuentra entre 0,01 y 0,8, preferentemente entre 0,1 y 0,5. A este respecto, el hidrógeno se puede dosificar en la zona de reacción por separado de la corriente de hidrocarburos C4 entrante o se puede añadir a la corriente de hidrocarburos C4 entrante de antemano, debiendo estar presente en el reactor una mezcla homogénea de corriente de hidrocarburos C4 e hidrógeno.

La primera etapa del procedimiento según la invención se lleva a cabo también en ausencia de monóxido de carbono. Es decir, no se añade monóxido de carbono a la corriente de carbono C4. Sin embargo, las cantidades muy pequeñas de monóxido de carbono que pueden estar presentes como contaminantes en las corrientes de hidrocarburos comerciales pueden estar presentes porque no se pueden eliminar sin un esfuerzo considerable.

Como primer catalizador utilizado en la primera etapa del procedimiento según la invención se utilizan catalizadores heterogéneos que contienen al menos dos metales del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente paladio y platino. Los metales pueden estar presentes parcialmente en forma de su óxido debido a la calcinación. Los metales están preferentemente presentes sobre un material de soporte. El material de soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, gel de sílice y carbón activado, utilizándose preferentemente óxido de aluminio como material de soporte. En una forma de realización particularmente preferida, se utiliza como primer catalizador un catalizador recubierto, que contiene óxido de aluminio como material de soporte y paladio y platino como metales, y el catalizador tiene una concentración de paladio de hasta el 2,0% en peso, preferentemente de hasta el 1,0% en peso, de forma particularmente preferida de hasta el 0,5% en peso y una concentración de platino de hasta el 1,0% en peso, preferentemente de hasta el 0,5% en peso, preferentemente de hasta el 0,2% en peso. La concentración de paladio deberá ser al menos el doble que la del platino.

El primer catalizador tiene preferentemente una superficie específica de 50 a 400 m²/g, preferentemente de 100 a 300 m²/g, de forma más preferida de 200 a 300 m²/g, que puede determinarse mediante adsorción de gas según la norma DIN ISO 9277 (estado: estado: 01-2014)

La temperatura de entrada de la corriente de hidrocarburo C4 que contiene olefinas en el o los reactores de la primera zona de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 0 a 180°C, preferentemente en el intervalo de 60 a 150°C y de forma particularmente preferida en el intervalo de 80 a 130°C. La presión en la primera etapa se encuentra preferentemente en el intervalo de 2 a 50 bares, preferentemente en el intervalo de 6 a 40 bares y de forma particularmente preferida en el intervalo de 10 a 30 bares.

La hidrogenación y/o reacción en la primera etapa se lleva a cabo preferentemente como un procedimiento en fase líquida, lo que significa que todos los componentes en la primera zona de reacción, es decir, en el, al menos un, reactor, están presentes en fase líquida o se introducen en la primera zona de reacción en forma líquida. Los reactores adecuados para llevar a cabo la reacción en la primera etapa son reactores de lecho fijo o reactores de haz de tubos. Preferentemente, el hidrógeno se encuentra completamente disuelto en la fase líquida. Es evidente que la temperatura y la presión deben seleccionarse entonces de tal manera que el hidrógeno permanezca completamente

disuelto y no se forme una fase gaseosa antes de la zona de reacción y en la misma. Por lo tanto, la adición de hidrógeno a la corriente de hidrocarburos C4 que contienen olefinas debe realizarse en forma finamente dividida y en cantidades tales que siempre haya presencia de una fase líquida homogénea antes de la zona de reacción y en la misma. No se realiza ninguna adición de monóxido de carbono. La hidrogenación y/o reacción en la primera etapa también se lleva a cabo preferentemente en un solo reactor, es decir, la primera zona de reacción está constituida preferentemente por un solo reactor.

Después de la hidrogenación de los hidrocarburos poliinsaturados y/o la reacción de los hidrocarburos poliinsaturados con los mercaptanos y/o disulfuros en la primera etapa, los productos de reacción pueden separarse en el marco de una separación de productos de alto punto de ebullición que se dispone entre la primera y la segunda etapa. La separación se realiza preferentemente por medio de destilación. A este respecto, los productos de alto punto de ebullición, tales como los hidrocarburos C5, presentes en la corriente de hidrocarburos C4 se pueden separar al menos en parte junto con los productos de reacción. Los productos de alto punto de ebullición, es decir, los productos de reacción y los hidrocarburos C5, se extraen por el fondo de la columna de destilación, la corriente de hidrocarburos C4 purificada se extrae por la cabeza de la columna de destilación y se conduce a la segunda etapa. Antes de realizar la segunda etapa, se pueden llevar a cabo otras etapas del procedimiento en las que los hidrocarburos poliinsaturados no interfieran, por ejemplo, una síntesis MTBE (que permite eliminar el isobuteno) o una síntesis TBA.

Una columna de destilación utilizada preferentemente en la eliminación de productos de alto punto de ebullición tiene preferentemente de 40 a 150 platos teóricos, preferentemente de 40 a 100 platos teóricos y de forma particularmente preferida de 50 a 80 platos teóricos. Dependiendo del número de platos presentes, la composición de la alimentación y la pureza requerida del producto de fondo y del producto de cabeza, la relación de reflujo puede encontrarse entre 0,5 y 5, de forma particularmente preferida entre 1 y 2,5. La relación de reflujo se define en el presente documento como el caudal másico del reflujo dividido por el caudal másico del producto de cabeza (destilado).

La columna de destilación para eliminar los productos de alto punto de ebullición se opera preferentemente a una presión de 1 a 20 bares (absolutos), preferentemente de 5 a 12 bares (absolutos). Dependiendo de la presión de operación, la condensación puede tener lugar contra salmuera refrigerante, agua refrigerante o aire. El producto de fondo, es decir, los productos de alto punto de ebullición, se puede utilizar térmicamente o como materia prima para otros procedimientos, por ejemplo, en una instalación de gas de síntesis.

Después de separar los productos de alto punto de ebullición, la mezcla de hidrocarburos C4, que todavía contiene hidrocarburos poliinsaturados, se alimenta a la segunda etapa del procedimiento según la invención, es decir, la hidrogenación selectiva. En la segunda etapa, también se añade hidrógeno, pero esta vez no subestequiométricamente como en la primera etapa, sino al menos en una cantidad equimolar a la cantidad molar de hidrocarburos poliinsaturados presentes en la alimentación de la segunda etapa. La relación molar de hidrógeno con respecto a los hidrocarburos poliinsaturados se encuentra en particular en el intervalo de 2: 1 y 1: 1 (hidrógeno:hidrocarburos poliinsaturados), preferentemente en el intervalo de 1,5: 1 y 1: 1, de forma particularmente preferida en el intervalo de 1,2: 1 y 1: 1. El hidrógeno se puede dosificar en el reactor o reactores de la segunda zona de reacción por separado con respecto a la corriente de hidrocarburos de C4 entrante o se puede añadir de antemano a la corriente de hidrocarburos de C4 entrante.

En la segunda etapa, se añade monóxido de carbono adicional a la corriente de hidrocarburos C4. El contenido de monóxido de carbono en la corriente de hidrocarburos C4 en la alimentación a la segunda zona de reacción se encuentra preferentemente entre 0,05 y 20 ppm de monóxido de carbono, de forma particularmente preferida entre 0,5 y 5 ppm, con respecto en cada caso a la cantidad total de la corriente de hidrocarburos C4. El monóxido de carbono puede dosificarse en la segunda zona de reacción por separado con respecto a la corriente de hidrocarburos C4 entrante o puede añadirse a la corriente de hidrocarburos C4 entrante de antemano.

Como segundo catalizador se utilizan en la segunda etapa del procedimiento según la invención catalizadores heterogéneos que contienen un único metal del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente paladio. El metal puede estar presente parcialmente en forma de su óxido debido a la calcinación. El paladio está preferentemente presente sobre un material de soporte. El material de soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, gel de sílice y carbón activado, utilizándose preferentemente óxido de aluminio como material de soporte. La concentración del metal en el segundo catalizador puede ser del 0,01 al 3% en peso, preferentemente del 0,1 al 1% en peso, de forma particularmente preferida del 0,3 al 0,5% en peso, con respecto en cada caso a la cantidad total de catalizador. Según la invención, el segundo catalizador es diferente del primer catalizador.

El segundo catalizador tiene preferentemente una superficie específica de 50 a 400 m²/g, preferentemente de 100 a 300 m²/g, de forma más preferida de 200 a 300 m²/g, que puede determinarse mediante adsorción de gas según la norma DIN ISO 9277 (estado: estado: 01-2014)

La temperatura de entrada de la corriente de hidrocarburos C4 en la alimentación a la segunda zona de reacción se encuentra normalmente en el intervalo de 0 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 20 a 80 °C, de forma particularmente preferida en el intervalo de 30 a 60 °C. La presión se encuentra normalmente en el intervalo de 2 a 50

bares, preferentemente en el intervalo de 6 a 30 bares, de forma particularmente preferida en el intervalo de 10 a 25 bares.

La hidrogenación selectiva en la segunda etapa se opera preferentemente como un procedimiento en fase líquida, lo que significa que todos los componentes en la segunda zona de reacción están presentes en fase líquida o se introducen en la primera zona de reacción en forma líquida. Los reactores adecuados para llevar a cabo la hidrogenación selectiva son reactores de lecho fijo o reactores de haz de tubos. Al igual que el monóxido de carbono, el hidrógeno preferentemente está presente en forma completamente disuelta en la fase líquida. Es evidente que la temperatura y la presión deben seleccionarse entonces de tal manera que el hidrógeno y el monóxido de carbono permanezcan completamente disueltos y no se forme una fase gaseosa antes de la zona de reacción y en la misma.

La hidrogenación selectiva de la segunda etapa se puede operar en una etapa, es decir, usando un solo reactor en la segunda zona de reacción. La hidrogenación selectiva se lleva a cabo preferentemente en varias etapas, es decir, utilizando al menos dos reactores conectados en paralelo o en serie en la segunda zona de reacción, es decir, la segunda zona de reacción está constituida por al menos dos reactores conectados en paralelo o en serie. A este respecto, los reactores están preferentemente conectados en serie en la segunda zona de reacción. A este respecto, el hidrógeno se alimenta a cada uno de los reactores conectados en serie en la segunda zona de reacción junto con la corriente de hidrocarburos C4, mientras que el monóxido de carbono se alimenta únicamente al primero de los reactores conectados en serie en la segunda zona de reacción, pero no a los reactores segundos o posteriores.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la segunda zona de reacción está constituida por al menos tres reactores. A este respecto, los dos primeros se pueden conectar en paralelo y se pueden conectar conjuntamente en serie con el tercer reactor. El hidrógeno y el monóxido de carbono se dosifican preferentemente en los dos primeros reactores, que están conectados en paralelo, mientras que en el tercer reactor solo se añade hidrógeno.

Ejemplo 1:

En un primer reactor cargado con 600 ml de un catalizador de hidrogenación (0,5% en peso de Pd, 0,2% en peso de Pt sobre Al_2O_3) y ajustado a una temperatura a 90°C, se opera con 4 kg/h de una mezcla C4 licuada a una presión de 22 bares constituida por el 0,7% en peso de 1,3-butadieno, el 19,9% en peso de 1-buteno, el 38,0% en peso de 2-butenos, el 29,3% en peso de isobuteno y el 11,3% en peso de butanos, así como el 0,8% en peso de hidrocarburos C5. La corriente contiene aproximadamente 4 ppm en peso de disulfuro de dimetilo, aproximadamente 3 ppm en peso de etanotiol y aproximadamente 0,5 ppm en peso de metanotiol.

En esta mezcla C4 se dosifica una corriente de H_2 de 9,3 NI/h. Se hace reaccionar aproximadamente el 73% del butadieno presente en la mezcla C4 utilizada. Esto da como resultado una composición de la descarga del primer reactor del 0,2% en peso de butadieno, el 20,2% en peso de 1-buteno, el 38,2% en peso de 2-buteno y el 29,3% en peso de isobuteno y el 11,3% en peso de butanos, así como el 0,8% en peso de hidrocarburos C5. Los mercaptanos y los disulfuros ya no eran detectables en la corriente.

Tras la eliminación de los productos de alto punto de ebullición y la eliminación en gran medida del isobuteno mediante una síntesis MTBE, la corriente está compuesta de la forma siguiente: el 0,3% en peso de butadieno, el 28,6% en peso de 1-buteno, el 54,0% en peso de 2-buteno, el 1,1% en peso de isobuteno y el 16,0% en peso de n-butano. Esta corriente se licua a una presión de 12 bares y se alimenta a un caudal de 4 kg/h a un segundo reactor que está cargado con 600 ml de un catalizador de hidrogenación (el 0,5% en peso de Pd sobre Al_2O_3) y ajustado a una temperatura de 40°C. En esta mezcla de C4 se dosifica una corriente de H_2 de 3,5 NI/h. Además, se dosifican 3 Nml/h de CO. Después de pasar por el segundo reactor, ya no se detecta butadieno en la corriente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de hidrocarburos poliinsaturados de corrientes de hidrocarburos C4 que contienen olefinas que además de hidrocarburos C4 también contienen hidrocarburos C5 en el intervalo entre el 0,01% y el 5% en peso y mercaptanos y/o disulfuros en el intervalo entre el 0,01 y el 200 ppm en peso, en el que
 - 5 en una primera etapa, al menos una parte de los hidrocarburos poliinsaturados de la corriente de hidrocarburos C4 que contiene olefinas, en una primera zona de reacción constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, se hidrogena y/o se hace reaccionar con los mercaptanos y/o disulfuros de la corriente de hidrocarburos C4 que contiene olefinas, en el que la primera etapa se lleva a cabo utilizando un primer catalizador que contiene al
 - 10 menos dos metales del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente paladio y platino, y en presencia de hidrógeno y en ausencia de monóxido de carbono y en el que en la primera etapa no más del 80% en moles de los hidrocarburos poliinsaturados disponibles de la corriente de hidrocarburos C4 se hidrogena y/o se hace reaccionar, en el que la relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados se encuentra entre 0,01 y 0,8,
 - 15 en una segunda etapa, los hidrocarburos poliinsaturados de la corriente de hidrocarburos C4 que contiene olefinas que no reaccionaron en la primera etapa, en una segunda zona de reacción que está constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, se hidrogenan selectivamente utilizando un segundo catalizador que contiene un único metal del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente paladio, en presencia de hidrógeno y monóxido de carbono,
 - 20 en el que se realiza al menos una separación de productos de alto punto de ebullición entre la primera etapa y la segunda etapa, y
 - en el que los catalizadores primero y segundo son diferentes entre sí.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados en la primera etapa se encuentra entre 0,1 y 0,5.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura de entrada de la corriente de hidrocarburos C4 en la alimentación a la primera zona de reacción, que está constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, se encuentra entre 0°C y 180°C, preferentemente entre 60°C y 150°C, de forma más preferida entre 80°C y 130°C.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la primera etapa se realiza exclusivamente en fase líquida y el hidrógeno presente está completamente disuelto en la fase líquida.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en la segunda etapa, el contenido de monóxido de carbono en la corriente de hidrocarburos C4 en la alimentación a la segunda zona de reacción, que está constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, es de 0,05 a 20 ppm con respecto a la cantidad total de la corriente de hidrocarburo.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura de entrada de la corriente de hidrocarburos C4 en la alimentación a la segunda zona de reacción, que está constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, se encuentra entre 0°C y 100°C, preferentemente entre 20°C y 80°C, de forma más preferida entre 30°C y 60°C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la presión en la segunda zona de reacción, que está constituida por uno o más reactores conectados en paralelo y/o en serie, se encuentra en el intervalo de 2 a 50 bares, preferentemente en el intervalo de 6 a 30 bares, de forma más preferida en el intervalo de 10 a 25 bares.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la segunda etapa se lleva a cabo exclusivamente en fase líquida.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera zona de reacción está constituida por un único reactor.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la segunda zona de reacción está constituida por al menos dos reactores conectados en paralelo o en serie.