

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 865**

51 Int. Cl.:

C07C 5/333 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01)
C07C 11/12 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)
C07C 11/21 (2006.01)
C07C 13/20 (2006.01)
C07C 13/275 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2012 PCT/EP2012/054975**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12136479**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12710710 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2694459**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de 1-buteno y un derivado de 1,3-butadieno**

30 Prioridad:

04.04.2011 DE 102011006721

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

MASCHMEYER, DIETRICH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 587 865 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 la obtención de 1-buteno y un derivado de 1,3-butadieno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1-buteno y un derivado de 1,3-butadieno a partir de n-butano o una mezcla de hidrocarburos C₄ lineales, que contiene n-butano.

5 1-buteno y derivados de 1,3-butadieno son productos intermedios importantes para la obtención de un gran número de productos. A modo de ejemplo, se puede emplear 1-buteno para la modificación de polímeros de etileno o propileno. El producto sucesivo de butadieno 1-metoxi-2,7-octadieno es, a modo de ejemplo, un producto intermedio para la síntesis de 1-octeno.

10 Se pueden obtener hidrocarburos C₄ insaturados a partir de las fracciones C₄ de craqueadores, como por ejemplo craqueadores de vapor o craqueadores FC, que se accionan para la obtención de propileno y etileno. A modo de ejemplo, a partir de la fracción C₄ de un craqueador de vapor se puede separar 1-buteno y 1,3-butadieno, y a partir de la fracción C₄ de un craqueador FC se puede separar 1-buteno. Las cantidades de fracciones C₄ están acopladas en la producción de etileno y propileno, y no se encuentran disponibles en medida suficiente.

15 Alternativamente se pueden obtener hidrocarburos C₄ insaturados mediante deshidratación de n-butano. En este caso se produce una mezcla de reacción que contiene n-butano no transformado, 1-buteno, que contienen ambos 2-butenos y 1,3-butadieno.

20 En el documento DE 103 50 045 se describe un procedimiento para la obtención de 1-buteno a partir de n-butano. En este caso se deshidrogena n-butano y, tras separación de productos secundarios a partir del producto de deshidratación, que no son hidrocarburos C₄, se hidrogena el butadieno selectivamente para dar butenos lineales. A partir de la mezcla de hidrogenación se separa 1-buteno por destilación, y la mezcla remanente, que está constituida predominantemente por 2-butenos y n-butano, se devuelve a la etapa de deshidrogenación.

25 El documento DE 102 31 633 da a conocer un procedimiento para la obtención de 4-vinilciclohexeno a partir de n-butano. En este caso se deshidrogena n-butano y, tras separación de productos secundarios del producto de deshidrogenación, que no son hidrocarburos C₄, se hace reaccionar el butadieno por vía catalítica para dar 4-vinilciclohexeno. Tras separación de 4-vinilciclohexeno se devuelve la mezcla de hidrocarburos restante, que contiene los butenos lineales, n-butano, y en caso dado butadieno, al reactor de deshidrogenación.

30 A ambos procedimientos es común que en cada caso se obtiene solo un componente a partir de la mezcla de deshidrogenación.

35 La mezcla de reacción producida en la deshidrogenación de n-butano contiene, además de los butenos lineales, n-butano y 1,3-butadieno. La obtención de 1-buteno puro y 1,3-butadieno puro, que se puede hacer reaccionar en un paso adicional para dar productos sucesivos, a partir de tales mezclas mediante destilación, no es rentable debido a su pequeña diferencia de punto de ebullición. Del mismo modo, la separación de 1,3-butadieno mediante extracción (destilación) es complicada y costosa.

La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición un procedimiento que posibilite obtener 1-buteno y un derivado de butadieno de manera económica a partir de n-butano.

Esta tarea se resuelve mediante el procedimiento descrito a continuación.

40 Los procedimientos para la obtención de 1-buteno y un derivado de 1,3-butadieno comprenden los pasos de procedimiento:

45 a) deshidrogenación no oxidativa catalítica de una corriente de gas de empleo, que comprende n-butano, hidrógeno, otros componentes secundarios de bajo punto de ebullición, productos de punto de ebullición elevado, y opcionalmente agua, de modo que se forma una mezcla de productos que comprende n-butano no transformado, 1-buteno, ambos 2-butenos, 1,3-butadieno, hidrógeno, otros componentes secundarios de bajo punto de ebullición, productos de punto de ebullición elevado, y opcionalmente agua, no presentando la corriente de gas de empleo isocompuestos C₄;

b) separación de hidrógeno, otros productos de bajo punto de ebullición, productos de punto de ebullición elevado y agua, si está presente, de modo que se obtiene una mezcla de productos que comprende n-butano, 1-buteno, ambos butenos y 1,3-butadieno;

c) reacción de una parte de 1,3-butadieno obtenido en el paso de procedimiento b) para dar un derivado;

d) separación del derivado de 1,3-butadieno obtenido en el paso de procedimiento c);

e) hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno no derivatizado en el paso de procedimiento c) para dar 1-buteno;

5 f) separación destilativa de 1-buteno a partir de la corriente de hidrocarburos obtenida en el paso e), de modo que queda una corriente residual.

En una forma de ejecución del procedimiento, la corriente residual producida en el paso de procedimiento f) se alimenta completa o parcialmente a la corriente de gas de empleo, es decir, de vuelta a la unidad de deshidrogenación se descarga en el paso de procedimiento a).

10 La presente invención tiene la ventaja de que, a partir de n-butano, se puede obtener 1-buteno y un derivado de butadieno de manera económica. En este caso, la proporción cuantitativa de ambos productos objetivo se puede variar mediante ajuste de las condiciones de deshidrogenación y de la conversión de butadieno. La ejecución especial de la invención se distingue además por que una fracción muy elevada de las olefinas producidas en la deshidrogenación se transforman en productos de valor, de modo que solo una cantidad reducida de butenos se introduce en el reactor de deshidrogenación con la corriente de recirculación.

15 En una forma de ejecución de la invención, los butenos lineales presentes en la corriente residual se hacen reaccionar al menos parcialmente antes de la alimentación, y los productos de conversión se eliminan de la corriente residual antes de la alimentación.

En una forma de ejecución de la invención, en el caso de esta reacción se trata de una oligomerización.

Substancias de empleo

20 Como sustancias de empleo para el procedimiento según la invención se pueden emplear la fracción de n-butano de butanos de campo, mezclas de hidrocarburos C₄ lineales, que se producen en la elaboración de fracciones C₄ de craqueadores de vapor o craqueadores FC, u otras mezclas de hidrocarburos C₄ lineales, que se producen en otros procesos técnicos.

25 Se denomina butanos de campo la fracción C₄ de las partes "húmedas" de gas natural, así como de gases acompañantes de petróleo, que se separan de los gases en forma líquida mediante enfriamiento a aproximadamente -30°C. Mediante destilación a baja temperatura se obtiene a partir de la misma los butanos de campo, cuya composición oscila según yacimiento, que en general contienen, no obstante, aproximadamente un 30 % en masa de isobutano y un 65 % en masa de n-butano. Por regla general, son otros componentes aproximadamente un 2 % en masa de hidrocarburos con menos de 4 átomos de carbono y aproximadamente un 30 3 % en masa de hidrocarburos con más de 4 átomos de carbono. Esta mezcla se puede emplear en el procedimiento según la invención tras separación destilativa de isobutano. De manera opcional, antes del paso de deshidratación del procedimiento según la invención se separan completa o parcialmente también los hidrocarburos que no presentan 4 átomos de carbono.

35 En una forma de ejecución del procedimiento, la corriente de gas de empleo del paso de procedimiento a) es la fracción de n-butano de butanos de campo.

En otra forma de ejecución del procedimiento, la corriente de gas de empleo del paso de procedimiento a) es una mezcla de hidrocarburos C₄ lineales de la elaboración de fracciones C₄ de craqueadores de vapor o craqueadores FC.

Derivatización de 1,3-butadieno

40 La mezcla de hidrocarburos obtenida tras separación de productos secundarios comprende esencialmente n-butano, 1-buteno, ambos 2-butenos y 1,3-butadieno.

Esta mezcla se somete a una reacción, en la que se transforma el 1,3-butadieno, pero no los butenos lineales.

45 En una forma de ejecución del procedimiento se hace reaccionar 1,3-butadieno en el paso de procedimiento c) para dar un derivado seleccionado a partir de: 4-vinilciclohexeno, 1,4-ciclooctadieno, 1, 5,9-ciclododecatrieno, derivados de ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, 1,7-octadieno, octatrienos no ramificados acíclicos, derivados de 2,7-octadienilo.

La reacción de 1,3-butadieno para dar 4-vinilciclohexano se puede efectuar, a modo de ejemplo, en catalizadores soporte de Cu(I), como se efectúa en el documento US 5 196 621 o según el documento EP 0 397 266.

5 Se puede hacer reaccionar 1,3-butadieno en presencia de catalizadores orgánicos de níquel-aluminio disueltos para dar 1,4-ciclooctadieno y/o 1,5,9-ciclododecatrieno.

La dimerización reductiva de 1,3-butadieno para dar 1,7-octadieno se puede llevar a cabo según el documento DE 101 49 347, o bien el documento DE 10 2006 031413.1.

La dimerización de 1,3-butadieno para dar octatrieno, en especial para dar 1,3,7-octatrieno, se puede llevar a cabo en un complejo carbeno de paladio, como se describe en el documento DE 10 2004 060520.

10 En una forma de ejecución del procedimiento, el 1,3-butadieno se hace reaccionar en el paso de procedimiento c) con dienófilos, que presentan un enlace múltiple C-C pobre en electrones, para dar productos Diels-Alder. El enlace múltiple puede ser un doble enlace C-C o un triple enlace C-C.

Dienófilos con triples enlaces son, a modo de ejemplo:

15 ácido propínico: propinato, pudiendo presentar el resto unido al átomo de oxígeno del éster 1 a 20 átomos de carbono; propinal; propinol; ácido acetilendicarboxílico; monoéster de ácido acetilendicarboxílico y diéster de ácido acetilendicarboxílico, pudiendo presentar el resto/los restos unido/s a un átomo de oxígeno del éster 1 a 20 átomos de carbono; ácido 3-formilpropínico y sus ésteres; butindial; butindiol.

20 Dienófilos con dobles enlaces presentan al menos un doble enlace que está substituido con uno o varios grupo(s) electroattractores y conjugado. Grupos electroattractores (efecto -M-) correspondientes son: grupo nitro, grupo ciano, resto formilo, resto ceto (-C(O)R), resto ácido (-C(O)OH), resto éster (-C(O)OR) o resto anhídrido (-C(O)OC(O)R).

También es posible que dos substituyentes vecinales formen conjuntamente un grupo funcional, a modo de ejemplo un grupo anhídrido.

Dienófilos empleados preferentemente son:

25 anhídrido de ácido maleico; ácido maleico y sus ésteres alquílicos, en los que los restos alquilo pueden ser iguales o diferentes, y presentan respectivamente 1 a 10 átomos de carbono, en especial 1 a 4 átomos de carbono; ácido fumárico y sus ésteres de alquilo, en los que los restos alquilo pueden ser iguales o diferentes, y presentan respectivamente 1 a 10 átomos de carbono, en especial 1 a 4 átomos de carbono; imida de ácido maleico (maleinimida) y sus derivados N-substituidos, en los que el substituyente en el nitrógeno presenta 1 a 30 10, en especial 1 a 4 átomos de carbono.

35 En este caso se producen derivados de ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico. Estos se pueden transformar en ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, a modo de ejemplo, mediante hidrogenación del doble enlace y subsiguiente alcoholisis (esterificación, transesterificación). Estos ésteres con grupos esteralquilo, que presentan 7 a 12 átomos de carbono, se emplean como plastificantes, como por ejemplo 1,2-ciclohexanodicarboxilato de diisononilo.

40 En una forma de ejecución del procedimiento se hace reaccionar 1,3-butadieno con un nucleófilo prótico (agua, alcoholes, aminas) para dar el correspondiente derivado de 2,7-octadienilo, estando unido el resto nucleófilo a C1. Esta reacción (telomerización) se cataliza mediante complejos de paladio. Preferentemente se emplean complejos carbeno de paladio, como se describen, a modo de ejemplo, en los documentos DE 101 28 144 y DE 103 12 829.

La puesta en práctica de la telomerización se puede efectuar análogamente a la descripción en el documento DE 10 2005 036039, con la diferencia de que se puede prescindir de una purificación previa por hidrogenación de la corriente de empleo.

45 En una forma de ejecución del procedimiento se forma 1-metoxiocta-2,7-dieno como derivado de 2,7-octadienilo.

1-metoxiocta-2,7-dieno es un producto de telomerización solicitado. A partir del mismo, mediante hidrogenación de ambos dobles enlaces olefinicos y subsiguiente eliminación de metanol, se puede obtener 1-octeno, que se emplea técnicamente para la modificación de polietileno o polipropileno. La síntesis de 1-octeno de tres etapas

partiendo de 1,3-butadieno se da a conocer, a modo de ejemplo, en el documento DE 101 49 348. Para la disociación de metanol a partir de 1-metoxioctano se puede emplear el catalizador reivindicado en el documento DE 102 57 499.

Hidrogenación selectiva

- 5 La mezcla de hidrocarburos C₄ remanente tras la separación del derivado de butadieno contiene, además de 1,3-butadieno no transformado, 1-buteno y, si no se ha separado ya previamente, n-butano y ambos 2-butenos. Las cantidades residuales de 1,3-butadieno e hidrocarburos poliinsaturados, presentes en caso dado, como por ejemplo 1,2-butadieno, se eliminan mediante hidrogenación selectiva, que aumenta además las fracciones de n-butenos. Un procedimiento apropiado se describe, por ejemplo, por F. Nierlich et al. In Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1986, páginas 73 y siguientes. Se trabaja en fase líquida con hidrógeno completamente disuelto en cantidades estequiométricas. Como catalizadores de hidrogenación selectivos son apropiados, por ejemplo, níquel, y en especial paladio sobre un soporte, por ejemplo un 0,3 % en masa de paladio sobre carbón activo u óxido de aluminio. Una cantidad reducida de monóxido de carbono en el intervalo de ppm favorece la selectividad de hidrogenación de 1,3-butadieno a los butenos lineales, y provoca la formación de polímeros, en contra del denominado "green oil", que desactivan el catalizador.

Separación de 1-buteno

La descarga de hidrogenación se separa por vía destilativa en 1-buteno y una mezcla de n-butano y butenos lineales, principalmente 2-butenos.

Empleo de fracciones de destilado

- 20 El 1-buteno obtenido no contiene isocompuestos. Se puede emplear en especial para la obtención de co-oligómeros con etileno o propileno, o como comonomero en poliolefinas (LLDPE).

En otra forma de ejecución del procedimiento, el 1-buteno obtenido en el paso de procedimiento f) se hace reaccionar en un paso de procedimiento g) subsiguiente para dar co-oligómeros con etileno o propileno.

La fracción de n-butano/2-buteno se puede recircular completa o parcialmente al reactor de deshidrogenación.

- 25 Opcionalmente, antes de la recirculación se puede eliminar una parte de butenos lineales mediante reacción y separación de productos de reacción.

Reacciones apropiadas, que proporcionan productos intermedios solicitados, son, a modo de ejemplo, la oligomerización o hidroformilación.

- 30 La oligomerización se puede llevar a cabo bajo empleo de catalizadores ácidos o catalizadores que contienen níquel, por vía homogénea o heterogénea. La oligomerización se efectúa preferentemente en catalizadores de lecho fijo de níquel. Tal procedimiento es, a modo de ejemplo, el procedimiento de octol de Evonik Oxeno GmbH. Las olefinas con 8 a 12 átomos de carbono, producidas principalmente en este caso, son productos intermedios para la obtención de plastificantes o detergentes.

- 35 En la hidroformilación se produce una mezcla de n-pentanal y 2-metilbutanal. Mediante selección del catalizador empleado se puede variar la proporción másica de ambos aldehídos. Bajo condiciones de isomerización es posible obtener n-pentanal en una selectividad superior al 95 %. A tal efecto se puede emplear un sistema catalizador, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 213 639. Tales mezclas son apropiadas en especial para la obtención de mezclas de decanol con fracción elevada de 2-propilheptanol.

Ejemplo de ejecución

- 40 Mediante los diagramas de bloques en las figuras 1 y 2 se explican dos ejemplos de ejecución de la presente invención.

- 45 En el ejemplo de ejecución representado en la figura 1 se introduce la corriente de empleo (1) que contiene n-butano junto con la corriente de recirculación (25/26) en la unidad de deshidrogenación (2) (en caso dado se puede introducir vapor de agua u oxígeno; esto no se representa en la figura 1. La mezcla de deshidrogenación (3) se separa en una unidad de destilación (4) en productos de bajo punto de ebullición (5), productos de punto de ebullición elevado, incluyendo agua (6), y una fracción C₄ (7). A partir de la corriente (7) se devuelve al reactor de deshidrogenación una parte de n-butano y ambos 2-butenos, corriente (9), que se devuelve al reactor de deshidrogenación. Una parte de 1,3-butadieno en la corriente de cabeza (10) se derivatiza en el reactor (11),

5 en caso dado bajo adición de un agente (12). A partir de la mezcla de reacción (13) se separan en la instalación de elaboración (14) el derivado de butadieno (15), un producto objetivo, y la fracción C₄ (16). La separación de agente, presente en caso dado, catalizador, y su recirculación, no está representada. La corriente C₄ (16), que contiene aún cantidades reducidas de 1,3-butadieno, se hidrogena selectivamente en el reactor (17) con hidrógeno (18). La descarga de hidrogenación (19) se separa en la unidad de hidrogenación (20) en 1-buteno (21), segundo producto objetivo (22), en una mezcla (23) de n-butano y butenos lineales, y en caso dado una fracción con productos de punto de ebullición elevado. La corriente (23) se devuelve al reactor de deshidrogenación, en caso dado, tras extracción de una corriente parcial (24).

10 En esta forma de ejecución, la columna (8) es opcional. Su empleo ofrece la ventaja de que la concentración de 1,3-butadieno en la corriente (10) se aumenta. De este modo, en el reactor (11) se puede alcanzar una velocidad de conversión más elevada para 1,3-butadieno. No obstante, es desventajoso el empleo de capital para la columna y sus costes de operación.

15 Una segunda forma de ejecución de la presente invención se representa en la figura 2. Esta se diferencia de la forma de ejecución 1 en que, a partir de la corriente de recirculación (26) se hace reaccionar una parte de butenos lineales en el reactor (27), en caso dado bajo adición de un agente (28), para dar la corriente (29), constituida por n-butano, butenos no transformados y el producto de reacción. Tras separación de los productos de reacción (31), y en caso dado otras sustancias, en la instalación de separación (30), se alimenta corriente (32), que contiene n-butano y butenos lineales, al reactor de deshidrogenación.

20 En esta forma de ejecución es opcional alimentar al reactor solo corriente (9) o solo corriente (23), o partes de ambas corrientes, en cualquier proporción.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de 1-buteno y un derivado de 1,3-butadieno comprenden los pasos de procedimiento:
- 5 a) deshidrogenación no oxidativa catalítica de una corriente de gas de empleo, que comprende n-butano, hidrógeno, otros componentes secundarios de bajo punto de ebullición y productos de punto de ebullición elevado, de modo que se forma una mezcla de productos que comprende n-butano no transformado, 1-buteno, ambos 2-butenos, 1,3-butadieno, hidrógeno, otros componentes secundarios de bajo punto de ebullición y productos de punto de ebullición elevado;
- 10 b) separación de hidrógeno, otros productos de bajo punto de ebullición y productos de punto de ebullición elevado, de modo que se obtiene una mezcla de productos que comprende n-butano, 1-buteno, ambos butenos y 1,3-butadieno;
- c) reacción de una parte de 1,3-butadieno obtenido en el paso de procedimiento b) para dar un derivado;
- d) separación del derivado de 1,3-butadieno obtenido en el paso de procedimiento c);
- e) hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno no derivatizado en el paso de procedimiento c) para dar 1-buteno;
- 15 f) separación destilativa de 1-buteno a partir de la corriente de hidrocarburos obtenida en el paso e), de modo que queda una corriente residual.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, alimentándose la corriente residual producida en el paso de procedimiento f) completa o parcialmente a la corriente de gas de empleo.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, haciéndose reaccionar al menos parcialmente los butenos lineales presentes en la corriente residual antes de la alimentación, y eliminándose los productos de reacción de la corriente residual antes de la alimentación.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, tratándose de una oligomerización en el caso de la reacción.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo la corriente de gas de empleo del paso de procedimiento a) la fracción de n-butano de butanos de campo.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo la corriente de gas de empleo del paso de procedimiento a) una mezcla de hidrocarburos C₄ lineales de la elaboración de fracciones C₄ de craqueadores de vapor o craqueadores FC.
- 30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, haciéndose reaccionar 1,3-butadieno en el paso de procedimiento c) para dar un derivado seleccionado a partir de: 4-vinilciclohexeno, 1,4-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, derivados de ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, 1,7-octadieno, octatrienos no ramificados acíclicos, derivados de 2,7-octadienilo.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, haciéndose reaccionar el 1,3-butadieno en el paso de procedimiento c) con dienófilos, que presentan un enlace múltiple C-C pobre en electrones, para dar productos Diels-Alder.
- 35 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, siendo seleccionado el dienófilo a partir de:
- anhídrido de ácido maleico,
 - ácido maleico y sus ésteres alquílicos, en los que los restos alquilo pueden ser iguales o diferentes, y presentan respectivamente 1 a 10 átomos de carbono,
 - ácido fumárico y sus ésteres de alquilo, en los que los restos alquilo pueden ser iguales o diferentes, y presentan respectivamente 1 a 10 átomos de carbono,
- 40 - imida de ácido maleico y sus derivados N-sustituídos, en los que el substituyente en el nitrógeno presenta 1 a 10 átomos de carbono.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, haciéndose reaccionar el 1,3-butadieno en el paso

de procedimiento c) con un nucleófilo prótico para dar el correspondiente derivado de 2,7-octadienilo, y estando unido el resto nucleófilo a C1.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, formándose como compuesto de 2,7-octadienilo 1-metoxiocta-2,7-dieno.

5 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, efectuándose la hidrogenación selectiva en el paso de procedimiento e) bajo empleo de un catalizador de paladio.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, siendo aplicado el catalizador de paladio sobre un soporte seleccionado a partir de: carbón activo, óxido de aluminio.

10 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, haciéndose reaccionar el 1-buteno obtenido en el paso de procedimiento f), en un paso de procedimiento g) subsiguiente, para dar co-oligómeros con etileno o propileno.

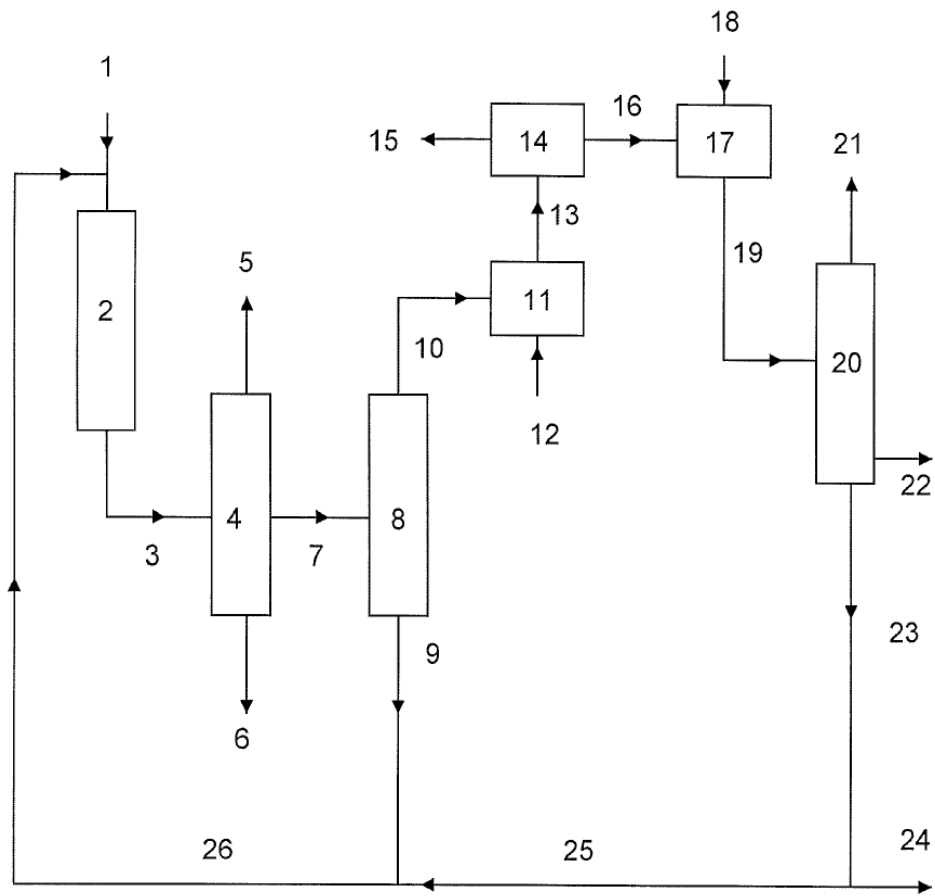


Figura 1

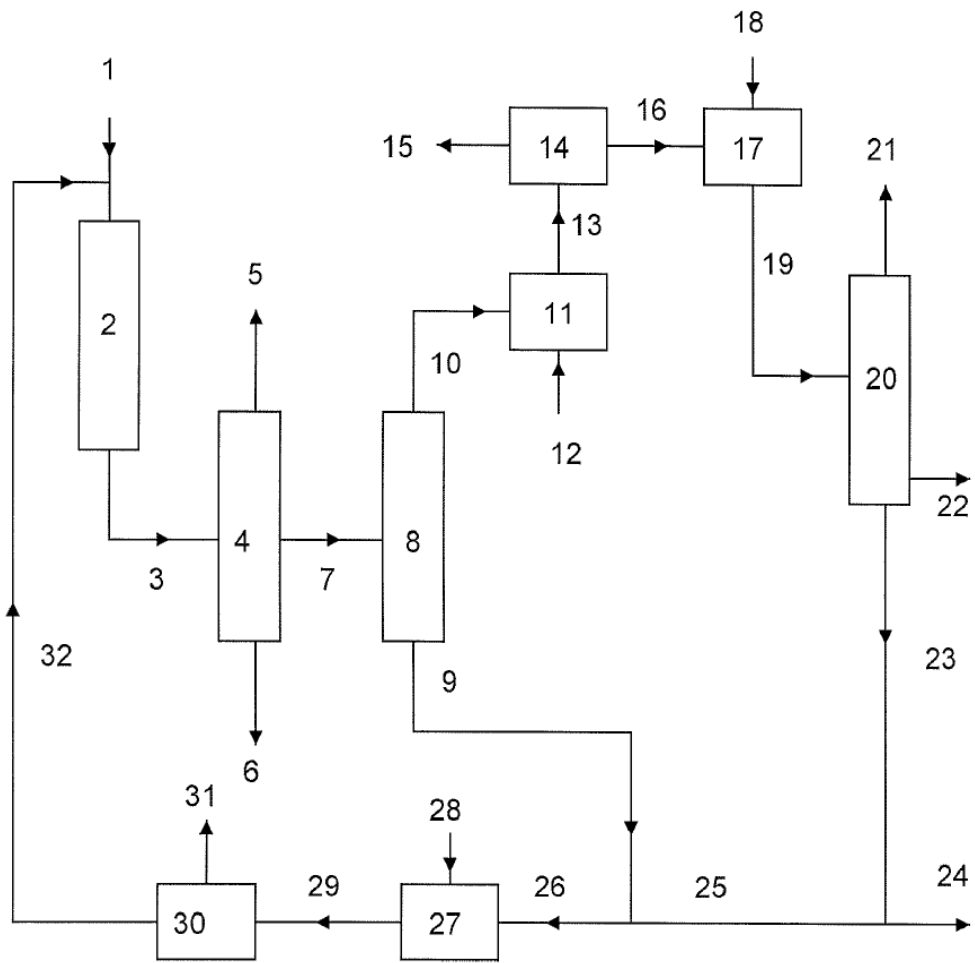


Figura 2