

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 399**

51 Int. Cl.:

C07C 51/245 (2006.01)

C07C 67/313 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

C07C 69/48 (2006.01)

C07C 67/333 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2008 E 08759491 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2155646**

54 Título: **Procedimiento de escisión catalítica de aceites vegetales**

30 Prioridad:

10.05.2007 IT MI20070953

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

22.04.2015

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
VIA G. FAUSER 8
28100 NOVARA, IT**

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA;
BORSOTTI, GIAMPIETRO;
MERLIN, ALESSANDRA y
MILIZIA, TIZIANA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 534 399 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 de escisión catalítica de aceites vegetales.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido a partir de aceites vegetales no modificados que contienen triglicéridos de ácidos grasos insaturados, que comprende la escisión oxidativa de los ácidos grasos insaturados.

10 Los procedimientos de escisión oxidativa a partir de ácidos grasos insaturados o sus derivados, tales como, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos insaturados, son conocidos en la bibliografía. Típicamente, comprenden una primera etapa (a), en la que se oxida el doble enlace olefínico del ácido graso insaturado, formando un diol vecinal, y una segunda etapa (b), en la que se escinde el enlace entre los dos átomos de carbono del resto diol vecinal.

15 En el documento EP 0 666 838 se describe un procedimiento de este tipo. En dicho procedimiento, la escisión oxidativa se caracteriza porque las dos etapas (a) y (b) se llevan a cabo sin ningún disolvente orgánico añadido, y porque, durante la etapa (b), se añade agua al producto de reacción de la etapa (a), obteniéndose una mezcla con una relación agua/diol comprendida entre 1:1 y 5:1, y a continuación se hace reaccionar la mezcla con oxígeno, o un compuesto que contiene oxígeno, en presencia de un compuesto de cobalto como catalizador. Este procedimiento
20 no requiere ninguna purificación del producto de reacción intermedio (diol vecinal) ni la adición de disolventes para la oxidación del diol, que se lleva a cabo en presencia de agua. Sin embargo, las características del producto intermedio que se forma al final de la primera etapa, en particular su elevada viscosidad, hacen necesaria la adición de grandes cantidades de agua a fin de llevar a cabo la segunda etapa del procedimiento. Desde el punto de vista de la producción industrial, este hecho resulta particularmente desventajoso, ya que obliga a disponer de reactores
25 de gran volumen. Además, la elevada cantidad de agua residual y la presencia de residuos orgánicos al final del procedimiento requieren la realización de un costoso tratamiento para recuperar y eliminar el catalizador disuelto.

En la solicitud de patente WO 2007/039481 A1 se describe un procedimiento diferente para la preparación de ácidos carboxílicos saturados por escisión oxidativa.

30 Según dicha solicitud, el procedimiento de escisión oxidativa se caracteriza por la utilización, como material de partida, de un derivado, en particular un éster metílico, de un ácido graso monoinsaturado. La utilización de dicho derivado como material de partida produce un producto intermedio de reacción menos viscoso que el procedimiento según el documento EP 0 666 838, con lo que es posible reducir la cantidad de agua necesaria. Sin embargo, la
35 utilización de dicho derivado como material de partida exige llevar a cabo una reacción de transesterificación de los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal de partida al inicio del procedimiento. La necesidad de llevar a cabo dicha reacción de transesterificación al inicio del procedimiento de escisión oxidativa tiene desventajas económicas evidentes. Por un lado, la necesidad de utilizar disolventes tóxicos, tales como el alcohol metílico, requiere la adopción de las medidas de seguridad apropiadas, lo que afecta significativamente a los costes. Por otro, la
40 obtención de glicerol como subproducto de la reacción implica la necesidad de identificar mercados que den salida al mismo. Además, los componentes presentes al final de este procedimiento requieren, para su separación, la utilización de técnicas que aprovechan su diferente solubilidad en agua y, para su purificación, la utilización de procedimientos de destilación tales como, por ejemplo, destilación fraccionada.

45 En el documento EP 0 128 484 A1 se describe un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos alifáticos saturados por escisión oxidativa de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados. Dicho procedimiento comprende someter ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, mezclas de ácidos grasos obtenidas por hidrólisis de aceites vegetales, ácidos grasos de aceite de resina y ésteres de estos ácidos grasos a una primera reacción con peróxidos y a una subsiguiente oxidación con oxígeno en presencia de un catalizador que comprende, por lo menos, un
50 compuesto de metal pesado y, por lo menos, un miembro seleccionado de entre el grupo constituido por un compuesto de bromo y un compuesto de cloro.

Por consiguiente, se percibe la necesidad de dar con un procedimiento que evite las desventajas de los procedimientos conocidos, descritos anteriormente.

55 Con el procedimiento según la presente invención, se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible preparar ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, partiendo directamente de los aceites vegetales y sin necesidad de llevar a cabo modificaciones previas de los triglicéridos contenidos en los mismos, por ejemplo transesterificaciones. Además, el procedimiento según la
60 presente invención se lleva a cabo sin necesidad de añadir grandes cantidades de agua, lo que lo hace aún más ventajoso desde el punto de vista industrial.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido a partir de aceites vegetales no modificados que contienen triglicéridos de ácidos grasos insaturados, caracterizado porque comprende las etapas
65 siguientes:

(a) hacer reaccionar los triglicéridos de ácidos grasos insaturados con un compuesto oxidante en presencia de un catalizador, a fin de llevar a cabo la reacción de oxidación del doble enlace olefínico del ácido graso insaturado y obtener un diol vecinal como producto intermedio;

(b) hacer reaccionar dicho producto intermedio, obtenido en la etapa (a), con oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador, a fin de llevar a cabo la reacción de oxidación de los dos grupos hidroxilo del diol vecinal a grupos carboxílicos, y obtener un producto de reacción que comprende ácidos monocarboxílicos saturados (i) y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii), presentando dicha etapa (b) una relación agua/diol inferior a 1:1;

(c) separar dichos ácidos monocarboxílicos saturados (i) de dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii).

Según otro aspecto de la presente invención, dicha etapa (b) tiene una relación agua/diol inferior a 1:3. Según otro aspecto de la presente invención, durante la etapa (b), el producto de reacción está presente, preferentemente, en forma de una fase acuosa y una fase orgánica.

Según otro aspecto de la presente invención, dicho producto intermedio obtenido en la etapa (a) se hace reaccionar con oxígeno o con un compuesto que contiene oxígeno en la etapa (b), sin necesidad de ningún tratamiento de purificación.

Según otro aspecto de la presente invención, dicha etapa (b) se lleva a cabo sin adición de agua, más allá del agua en la que está disuelto el catalizador.

Según otro aspecto de la presente invención, las dos etapas (a) y (b) se llevan a cabo sin la adición de ningún disolvente orgánico.

El material de partida para el procedimiento según la presente invención es un aceite vegetal que comprende una mezcla de triglicéridos de ácidos grasos insaturados. Entre los ejemplos de aceites vegetales se incluyen: aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatrofa, aceite de cuphea, aceites de Brasicáceas, tal como *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza) o *Lesquerella*, aceites con un alto contenido de ácido monoinsaturado, etcétera. Resulta particularmente ventajosa la utilización de aceite de girasol y de aceites de Brasicáceas. Resulta aún más ventajosa la utilización de aceite de girasol con un alto contenido de ácido oleico y de aceites de Brasicáceas con un alto contenido de ácido erúcido.

El ácido graso del triglicérido puede ser monoinsaturado o poliinsaturado. Entre los ejemplos de ácidos grasos insaturados se incluyen el ácido 9-tetradecenoico (miristoleico), el ácido 9-hexadecenoico (palmitoleico), el ácido 9-octadecenoico (oleico), el ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico (ricinoleico), el ácido 9-eicosenoico (gadoleico), el ácido 13-docosenoico (erúcido), el ácido 15-tetracosenoico (nervónico), el ácido 9,12-octadecadienoico (linoleico) y el ácido 9,12,15-octadecatrienoico (linolénico).

Son particularmente preferidos los ácidos grasos monoinsaturados. En el procedimiento según la presente invención, resulta particularmente ventajoso utilizar ácido oleico y ácido erúcido. En este caso, como producto final se obtiene ácido pelargónico como ácido monocarboxílico saturado con rendimientos altos.

El compuesto oxidante que se utiliza para llevar a cabo la etapa (a) del procedimiento según la presente invención es, preferentemente, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en concentraciones comprendidas entre el 30 y el 70% en peso, preferentemente entre el 35 y el 60% en peso, y aún más preferentemente entre el 40 y el 50 % en peso.

El diol resultante de la etapa (a) se hace reaccionar, en la etapa (b), con oxígeno o con un compuesto que contiene oxígeno. La utilización de aire resulta especialmente ventajosa, y la utilización de aire enriquecido con oxígeno resulta aún más ventajosa.

Ventajosamente, el catalizador de la etapa (a) pertenece al grupo que comprende tungsteno, molibdeno y sus ácidos y sales alcalinas. Resulta particularmente preferida la utilización de ácido túngstico o ácido fosfotúngstico. Dicho catalizador está presente en cantidades comprendidas entre el 0,03% y el 3% en moles, preferentemente entre el 0,05% y el 1,8% en moles, y aún más preferentemente entre el 0,06% y el 1,5% en moles con respecto al ácido graso insaturado.

En cuanto al catalizador de la etapa (b), se puede añadir a la mezcla de reacción en forma de solución acuosa y pertenece ventajosamente a la clase de los compuestos a base de cobalto y/o manganeso y sus mezclas, tales como, por ejemplo, acetatos, cloruros, sulfatos, bromuros y nitratos, utilizados en cantidades comprendidas entre el 0,05% y el 3% en moles, preferentemente entre el 0,1% y el 2% en moles, y aún más preferentemente entre el 0,3%

y el 1,5% en moles con respecto al diol producido en la etapa (a). Resulta particularmente preferida la utilización de acetato de cobalto y cloruro de cobalto.

5 Ventajosamente, se puede añadir un ácido inorgánico al catalizador a base de cobalto o a base de cobalto y manganeso de la etapa (b). Entre los ejemplos de ácidos inorgánicos se incluyen el ácido fosfórico, el ácido clorhídrico y el ácido perclórico, y sus mezclas.

10 Como catalizador de la etapa (b), se pueden utilizar ventajosamente compuestos a base de manganeso en una mezcla con los compuestos a base de cobalto. Preferentemente, dichas mezclas tienen una razón molar Co:Mn comprendida entre 5:1 y 10:1.

15 En una forma preferida del procedimiento según la presente invención, al comienzo de la etapa (a) se lleva a cabo una pequeña adición del producto intermedio que se forma al final de la etapa (a) (el llamado activador de reacción), dado que la presencia inicial del producto intermedio que se formará promueve la activación de la reacción.

El "activador de reacción" se añade en una cantidad $\leq 5\%$, preferentemente $\leq 3\%$ en peso con respecto al aceite de partida.

20 Ventajosamente, si el activador de reacción no está disponible, resulta útil añadir a la mezcla de reacción inicial una determinada cantidad de H_2O_2 y esperar a que la temperatura aumente debido a la exotermia del procedimiento. Cuando esto ocurre, significa que la parte de ácido graso insaturado del triglicérido ha reaccionado con el H_2O_2 y, por consiguiente, se ha formado el dihidróxido que activa la reacción.

25 En una forma preferida del procedimiento según la presente invención, durante la etapa (a) se hace pasar nitrógeno para destilar una parte del agua del procedimiento. Esto evita la dilución excesiva del H_2O_2 . Una alternativa al flujo de nitrógeno es la evaporación a presión reducida.

30 En una forma preferida del procedimiento según la presente invención, al final de la etapa (a) no se elimina el catalizador.

La temperatura de reacción de la etapa (a) y la etapa (b) del presente procedimiento está comprendida ventajosamente entre 45 y 95°C, preferentemente entre 50 y 90°C.

35 La temperatura de reacción de la etapa (a) está comprendida ventajosamente entre 55 y 70°C.

La temperatura de reacción de la etapa (b) está comprendida ventajosamente entre 55 y 90°C, más ventajosamente entre 60 y 70°C.

40 El tiempo necesario para la reacción de la etapa (a) del presente procedimiento está comprendido entre 2 y 10 horas, mientras que el tiempo necesario para la etapa (b) está comprendido entre 3 y 12 horas.

45 El procedimiento según la presente invención se puede llevar a cabo ventajosamente a presión atmosférica o a presiones parciales de oxígeno bajas, con lo que resulta particularmente ventajoso en términos de producción industrial.

Preferentemente, la etapa (a) se lleva a cabo a presión atmosférica.

50 La etapa (b) se lleva a cabo a una presión mayor que la presión atmosférica, y preferentemente es $\leq 2,03$ MPa (20 atm), más preferentemente $\leq 1,52$ MPa (15 atm).

55 Cuando está presente una fase acuosa, su separación de la fase orgánica se puede llevar a cabo al final de la etapa (a) o al final de la etapa (b). Ventajosamente, dicha separación se lleva a cabo al final de la etapa (b). La fase acuosa contiene el catalizador de la etapa (b), si es necesario mezclado con el catalizador de la etapa (a), que luego puede recuperarse y opcionalmente reciclarse como catalizador de la etapa (b).

60 La fase orgánica es un aceite transparente que consiste en una mezcla que comprende, esencialmente, ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, ácidos monocarboxílicos saturados presentes en la mezcla de partida y diol vecinal, que se forma al final de la etapa (a).

65 Ventajosamente, los triglicéridos se pueden separar de los ácidos monocarboxílicos saturados por procedimientos de destilación de estos últimos. Resulta particularmente preferida la destilación por arrastre con vapor. Los triglicéridos mencionados anteriormente, que contienen ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, como tales o en formas químicamente modificadas, pueden utilizarse como productos intermedios en la preparación de polímeros, agentes tensioactivos, lubricantes, coformulantes de lubricantes y vehículos farmacéuticos. Resultan preferidos los triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados con entre 1,5 y 2,5 moles de grupos ácido por

mol de triglicérido.

Dichos triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados pueden modificarse químicamente, por ejemplo, mediante una reacción de reducción, en la que las unidades carboxilo del triglicérido que las contiene se convierten en grupos hidroxilo o grupos amina. Resultan preferidos los productos intermedios que contienen hidroxilo, amino y otros grupos funcionales en el intervalo de 1,5-2,5 moles por mol de triglicérido. Dichos productos intermedios químicamente modificados se pueden obtener a través de reacciones químicas bien conocidas.

Dichos productos intermedios modificados químicamente, así como dichos triglicéridos que contienen ácidos carboxílicos saturados, pueden utilizarse como monómeros para la preparación de polímeros tales como: poliésteres, poliamidas, amidas de poliéster, poliuretanos, poliéster-uretanos.

Son muy preferidos los triglicéridos que contienen entre 1 y 2,5 moles de ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico y sus mezclas.

Los triglicéridos que contienen los ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido pueden, a su vez, hidrolizarse para dar glicerol y ácidos carboxílicos saturados. La reacción de hidrólisis se puede llevar a cabo por diferentes métodos, tales como hidrólisis con agua, hidrólisis con resinas de intercambio iónico de ácido fuerte e hidrólisis catalizada por enzimas.

La hidrólisis con agua (relación agua/aceite comprendida entre 1:1 y 1:5) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C, preferentemente entre 180 y 270°C, a una presión igual a la presión de equilibrio del vapor de agua con o sin la adición de catalizadores de hidrólisis. La hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura de 100-120°C con resinas de intercambio iónico de ácido fuerte. Entre los ejemplos de dichas resinas se incluyen las resinas de tipo Amberlyst® y Amberlite® (fabricadas por Rohm and Haas Co.).

La hidrólisis catalizada por enzimas se lleva a cabo con lipasas. Dichas lipasas pueden seleccionarse ventajosamente de entre el grupo constituido por: *Candida cylindracea*, *Candida antarctica*, *Pseudomonas* sp., lipasa pancreática porcina, *Candida rugosa*, *Geotrichum candidum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mietei*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Chromobacterium viscosum*, *Thermomyces lanuginosus*, *Penicillium cyclopium*.

Según el tipo de aceite de partida, se pueden obtener diferentes ácidos carboxílicos, tales como: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandicarboxílico, ácido dodecandicarboxílico, ácido brasílico, ácido tetradecandicarboxílico, ácido pentadecandicarboxílico.

En una forma preferida del procedimiento según la presente invención, se obtienen ácido azelaico y ácido brasílico principalmente a partir de la reacción de hidrólisis, con rendimientos de hasta el 80% con respecto a la cantidad de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido que se puede obtener teóricamente.

A continuación se describe el procedimiento según la presente invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1

- Etapa (a) (Reacción con H₂O₂)

Se introdujeron las siguientes sustancias en un reactor:

- 1000 g de aceite de girasol con alto contenido oleico (82% de ácido oleico, 10% de ácido linoleico, 4,5% de ácido palmítico, 3,5% de ácido esteárico),
- 5 g de ácido tungstíco (0,7% en moles con respecto al ácido graso insaturado)
- 50 g de aceite hidroxilado en bruto (producto intermedio obtenido al final de la etapa (a) procedente de una reacción previa, así llamado "activador de reacción").

La temperatura se aumentó a 60°C - 65°C y se añadieron 280 cm³ de una solución al 49,9% de H₂O₂ a lo largo de 3 h.

Durante la reacción, se hizo pasar nitrógeno a fin de destilar una parte del agua del procedimiento y evitar la dilución excesiva del H₂O₂.

Una vez completada la adición de H₂O₂, la reacción se continuó a 65°C durante 3 h.

- Etapa (b) (Reacción con aire)

La mezcla formada al final de la etapa (a) se transfirió a un autoclave equipado con un sistema de agitación.

Se añadieron 300 g de una solución acuosa de acetato de cobalto al 1% (0,4% en moles con respecto al diol producido en la etapa (a)). La temperatura se aumentó a 70°C y el reactor se llevó a una presión de 12 atm con aire. Se hizo pasar aire continuamente a fin de proporcionar un suministro suficiente de oxígeno. El comienzo de la reacción se puso de manifiesto por el aumento de temperatura de la mezcla, debida a la exotermia de la escisión oxidativa. La reacción duró 8 h.

Al final de la etapa (b) se llevó a cabo la separación en caliente de la fase acuosa y la fase orgánica. La fase acuosa contenía los catalizadores de las dos primeras etapas de reacción (ácido tungstíco y sales de cobalto), que pudieron recuperarse a continuación.

La fase orgánica (aceite oxidado) comprendía triglicéridos que contenían, principalmente, ácido azelaico (junto con cantidades menores de ácido palmítico, ácido esteárico y ácido dihidroxiesteárico) en una mezcla con ácido pelargónico y ácidos monocarboxílicos libres de cadena corta.

- Etapa (c)

La fase orgánica se destiló por destilación por arrastre con vapor a fin de separar la fracción ligera, que consistía en 360 g de ácido pelargónico y ácidos monocarboxílicos libres de cadena corta.

El residuo de destilación (790 g) comprendía principalmente triglicéridos de ácido azelaico.

Ejemplo 2

Los triglicéridos que permanecen en el residuo al final de la destilación, como en el ejemplo 1, etapa (c), se sometieron a una reacción de hidrólisis mediante la adición de agua en una relación 1:1 a 180°C y a presión durante 3 h. Esta reacción liberó los ácidos grasos saturados monocarboxílicos y dicarboxílicos del glicerol. El ácido azelaico y el glicerol se separaron de la mezcla de ácidos grasos mediante extracciones sucesivas con agua a 90°C. Mediante el enfriamiento de la solución acuosa se cristalizaron 370 g de ácido azelaico. El agua restante se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico básica y se evaporó, recuperándose 100 g de glicerol.

La cantidad de ácido azelaico obtenido, que se sometió a una comprobación cruzada por análisis cromatográfico de gases, correspondía a un rendimiento de escisión del ácido oleico igual a aproximadamente el 70% con respecto a la cantidad de ácido azelaico teóricamente obtenible.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, a partir de un aceite vegetal no modificado que contiene triglicéridos de ácidos grasos insaturados, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- (a) hacer reaccionar los triglicéridos de ácidos grasos insaturados con un compuesto oxidante en presencia de un catalizador para llevar a cabo la reacción de oxidación del doble enlace olefínico del ácido graso insaturado y obtener un diol vecinal como producto de reacción intermedio;
- (b) hacer reaccionar dicho producto intermedio obtenido en la etapa (a) con oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador para llevar a cabo la reacción de oxidación de los dos grupos hidroxilo del diol vecinal a grupos carboxílicos, y obtener un producto de reacción que comprende ácidos monocarboxílicos saturados (i) y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii), presentando dicha etapa (b) una relación agua/diol inferior a 1:1;
- (c) separar dichos ácidos monocarboxílicos saturados (i) de dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa (b) presenta una relación agua/diol inferior a 1:3.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, durante la etapa (b), el producto de reacción está presente en forma de una fase acuosa y una fase orgánica.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que, al final de la etapa (b), la fase acuosa se separa de la fase orgánica.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho aceite vegetal se selecciona de entre el grupo constituido por aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de jatrofa, aceite de cuphea, aceites de Brassicáceas con un contenido elevado de ácidos monoinsaturados.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho aceite es aceite de girasol.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho aceite es aceite de girasol con un contenido elevado de ácido oleico.
8. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho aceite es de Brassicáceas y se selecciona de entre el grupo constituido por aceites de *Crambe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (colza) y *Lesquerella*.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho aceite es de Brassicáceas y tiene un contenido elevado de ácido erúxico.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho ácido graso insaturado de los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal se selecciona de entre el grupo constituido por ácido 9-tetradecenoico (miristoleico), ácido 9-hexadecenoico (palmitoleico), ácido 9-octadecenoico (oleico), ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico (ricinoleico), ácido 9-eicosenoico (gadoleico), ácido 13-docosenoico (erúxico), ácido 15-tetracosenoico (nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (linoleico) y ácido 9,12,15-octadecatrienoico (linoléico).
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho ácido graso insaturado es un ácido carboxílico monoinsaturado.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho ácido graso insaturado es ácido 9-octadecenoico (oleico) o ácido 13-docosenoico (erúxico).
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de la etapa (a) se selecciona de entre el grupo constituido por tungsteno, molibdeno y sus ácidos y sales alcalinas, y está presente en una cantidad comprendida entre el 0,03% y el 3% en moles con respecto al ácido graso insaturado.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el catalizador es el ácido túngstico o el ácido fosfotúngstico.
15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de la etapa (b) se añade en forma de solución acuosa al principio de la etapa (b).
16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de la etapa (b) está presente en una cantidad comprendida entre el 0,05% y el 3% en moles con respecto al diol, siendo dicho catalizador seleccionado de entre el

grupo constituido por derivados de cobalto o manganeso, incluidos acetatos, cloruros, sulfatos, bromuros y nitratos.

- 5 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicho catalizador es acetato de cobalto, cloruro de cobalto, o pertenece al grupo de los derivados de cobalto, y se encuentra en una mezcla con compuestos a base de manganeso con una razón molar Co:Mn comprendida entre 5:1 y 10:1.
- 10 18. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que uno o más compuestos seleccionados de entre el grupo constituido por ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido perclórico o sus mezclas se añaden al catalizador de la etapa (b).
- 15 19. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto oxidante de la etapa (a) es el peróxido de hidrógeno, presente en una solución acuosa en una concentración comprendida entre el 30 y el 70% en peso.
- 20 20. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto oxidante de la etapa (b) es el aire.
- 25 21. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción de la etapa (a) y la etapa (b) está comprendida entre 45 y 95°C.
- 30 22. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a presión atmosférica.
- 35 23. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una presión mayor que la presión atmosférica.
24. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (c) se lleva a cabo mediante destilación por arrastre con vapor.
25. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la etapa de hidrólisis de dichos triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido (ii), obteniéndose glicerol y ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido.
26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que la hidrólisis se lleva a cabo con un agente que se selecciona de entre el grupo constituido por agua, resinas de intercambio iónico de ácido fuerte o lipasas.
27. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que los ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido son el ácido azelaico o el ácido brasílico.