

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 405**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/245** (2006.01)  
**C07C 67/333** (2006.01)  
**C07C 53/126** (2006.01)  
**C07C 69/48** (2006.01)  
**C07C 51/353** (2006.01)  
**C07C 55/02** (2006.01)  
**C07C 55/18** (2006.01)  
**C07C 67/31** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2006 PCT/EP2006/066610**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2007 WO07039481**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2006 E 06793730 (0)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 1926699**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la producción de derivados de ácidos carboxílicos saturados**

30 Prioridad:

**23.09.2005 IT MI20051779**

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

**18.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 650 405 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 mejorado para la producción de derivados de ácidos carboxílicos saturados

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de ácidos carboxílicos saturados y sus derivados, que comprende las etapas siguientes:

10 (a) hacer reaccionar un ácido graso insaturado, en el que el grupo carboxílico se ha modificado por medio de reacción con un alcohol para formar un éster o con una amina para formar una amida, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador perteneciente al grupo que consiste en tungsteno y molibdeno que puede catalizar la reacción de oxidación del doble enlace olefínico del ácido graso insaturado a fin de obtener, como producto intermedio de reacción, un diol vecinal; y

15 (b) hacer reaccionar dicho compuesto intermedio con oxígeno, o un compuesto que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de cobalto que pueden catalizar la reacción de oxidación de los dos grupos hidroxilo del diol vecinal a grupos carboxílicos, estando caracterizado dicho procedimiento por que tanto la etapa (a) como la etapa (b) se llevan a cabo en ausencia de disolvente orgánico añadido y por que la relación agua/diol en la reacción de la etapa (b) es inferior a 1:1.

20 Un procedimiento del tipo mencionado anteriormente se define como escisión oxidativa de los ácidos grasos insaturados. En el transcurso de la primera reacción se forma un producto intermedio que es un diol vecinal en el que dos grupos hidroxilo están unidos a los átomos de carbono que inicialmente estaban unidos mediante un doble enlace olefínico.

25 Los procedimientos de escisión oxidativa de ácidos grasos y de sus derivados, tales como, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos, son conocidos por la literatura. Por ejemplo, un procedimiento del tipo mencionado anteriormente se describe en la patente N° EP-0 666 838. En dicha patente, el procedimiento de escisión oxidativa se caracteriza por que tanto la etapa (a) como la etapa (b) se llevan a cabo en ausencia de cualquier disolvente orgánico añadido y por que, en el transcurso de la etapa (b), se añade agua a la mezcla de reacción resultante de la reacción de la etapa (a) a fin de obtener una relación agua/diol comprendida entre 1:1 y 5:1, antes de hacer reaccionar la mezcla con oxígeno, o un compuesto que contiene oxígeno, en presencia de un compuesto de cobalto como catalizador.

35 Este procedimiento no implica ningún tipo de purificación del producto de reacción intermedio (diol vecinal) y no implica la adición de disolventes con el fin de llevar a cabo la oxidación de los dioles que se realiza en presencia de agua. Las características del producto intermedio que se forma al final de la primera etapa, en particular su alta viscosidad, hacen necesaria, no obstante, la adición de grandes cantidades de agua para permitir que se lleve a cabo la segunda etapa del procedimiento.

40 Desde el punto de vista de producción industrial, este hecho es particularmente desventajoso ya que implica la necesidad de disponer de reactores con volúmenes grandes. Además, al final del procedimiento, debido a la gran cantidad de agua residual presente, los tratamientos tanto para la recuperación del catalizador disuelto en la misma como para su subsiguiente eliminación, junto con la presencia de residuo orgánico, son particularmente complicados.

45 Por último, las mezclas obtenidas según la patente N° EP 0 666 838 presentan una textura pastosa, grasienta y alquitranosa.

50 Antonelli, Ermanno et al.: "Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylamino Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 63(21), 7190-7206 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 1998, XP002371497, divulga un procedimiento de una etapa para la preparación de ácidos carboxílicos saturados y sus derivados mediante oxidación de un ácido graso insaturado (derivado) para dar un grupo de ácido carboxílico en ausencia de disolvente orgánico utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En la reacción se utiliza un gran exceso de agua.

60 Santacesaria, e. et al.: "Oxidative Cleavage of the Double Bond of Monoenic Fatty Chains in Two Steps: A New Promising Route to Azelaic Acid and Other Industrial Products", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, 39(8), 2766-2771 CODEN: IECRED; ISSN: 0888-5885, 2000, XP002371496, también divulga la escisión oxidativa de ácido oleico en exceso de agua utilizando el peróxido de hidrógeno en dos etapas.

Por lo tanto, los procedimientos de los documentos mencionados anteriormente se realizan con un exceso de agua en la reacción y, por lo tanto, muestran las mismas desventajas indicadas anteriormente.

65 Con el fin de superar estos inconvenientes, así como otras desventajas que resultarán evidentes en el transcurso de la descripción siguiente, se ha desarrollado el procedimiento descrito en la presente invención.

Con el procedimiento según la presente invención es posible, de hecho, producir ácidos carboxílicos saturados y sus derivados partiendo de derivados de ácidos grasos insaturados sin la necesidad de añadir cantidades significativas de agua en la etapa (b) de la reacción de escisión oxidativa, sino las cantidades modestas de agua de la disolución en las que se disuelve el catalizador.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácidos carboxílicos saturados y sus derivados que comprende las etapas siguientes:

(a) hacer reaccionar un ácido graso insaturado, en el que el grupo carboxílico se ha modificado por medio de reacción con un alcohol para formar un éster o con una amina para formar una amida, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador perteneciente al grupo que consiste en tungsteno y molibdeno que puede catalizar la reacción de oxidación del doble enlace olefínico del ácido graso insaturado a fin de obtener como producto intermedio de reacción un diol vecinal; y

(b) hacer reaccionar dicho compuesto intermedio con oxígeno, o un compuesto que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de cobalto que pueden catalizar la reacción de oxidación de los grupos hidroxilo del diol vecinal a grupos carboxílicos,

estando caracterizado dicho procedimiento por que tanto la etapa (a) como la etapa (b) se llevan a cabo en ausencia de disolvente orgánico añadido y por que la relación agua/diol en la reacción de la etapa (b) es inferior a 1:1, preferentemente inferior a 0,7:1 y de la forma más preferida inferior a 0,5:1.

Por derivado de un ácido graso insaturado se entiende un ácido graso insaturado en el que el grupo carboxílico se ha producido para que reaccione a fin de prevenir, o en cualquier caso minimizar, cualesquiera reacciones posibles del grupo carboxílico modificado de esta forma en el transcurso del procedimiento.

El ácido graso puede ser o bien monoinsaturado o bien poliinsaturado. Los ejemplos de ácidos grasos insaturados son ácido 9-tetradecenoico (ácido miristoleico), ácido 9-hexadecenoico (ácido palmitoleico), ácido 9-octadecenoico (ácido oleico), ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico (ácido ricinoleico), ácido 9-icosenoico (ácido gadoleico), ácido 13-docosenoico (ácido erúxico), ácido 15-tetracosenoico (ácido nervónico), ácido 9,12-octadecadienoico (ácido linoleico) y ácido 9,12,15-octadecatrienoico (ácido linoléico).

También pueden utilizarse mezclas de los derivados éster o amida de ácidos grasos insaturados, tales como, por ejemplo, las presentes en aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de palma, etc.

Es particularmente ventajosa la utilización de derivados éster o amida de ácidos grasos monoinsaturados. Se prefieren particularmente el ácido oleico y el ácido erúxico, particularmente sus ésteres, siendo lo más ventajoso la utilización de ésteres metílicos.

El grupo carboxílico del ácido graso insaturado se ha modificado por medio de reacción con un alcohol (para proporcionar un éster), una amina (para proporcionar una amida), etc. En el caso de esterificación el grupo éster comprende preferentemente un grupo alquilo C1-C9, de forma más preferida metilo, etilo, propilo. Se prefiere particularmente el oleato de metilo, en particular el obtenido mediante transesterificación de metanol con los triglicéridos contenidos en aceite de girasol con un contenido elevado de ácido oleico.

La sustancia oxidante utilizada para llevar a cabo la etapa (a) del procedimiento según la invención es preferentemente una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en concentraciones comprendidas entre el 30% y el 70%, preferentemente entre el 35% y el 60% e incluso de forma más preferida entre el 40% y el 49,9%.

Ventajosamente, el catalizador de la etapa (a) pertenece al grupo que consiste en tungsteno y molibdeno, en particular sus ácidos y sales alcalinas de los mismos. Dicho catalizador está presente en una cantidad comprendida entre el 0,03% en peso y el 2% en peso, de forma más preferida entre el 0,07% en peso y el 1,8% en peso y de forma aún más preferida entre el 0,08% en peso y el 1,5% en peso con respecto al derivado del ácido graso insaturado.

Con el fin de mejorar la dispersión del catalizador en la mezcla de reacción, puede añadirse ventajosamente un agente dispersante tal como un tensioactivo (perteneciente a las clases de tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y iónicos dipolares).

Con respecto al catalizador de la etapa (b), este pertenece ventajosamente a la clase de compuestos basados en cobalto, tales como, por ejemplo, acetato de cobalto, cloruro de cobalto y sulfato de cobalto o sus mezclas, y se utiliza en una cantidad comprendida entre el 0,1% en moles y el 3% en moles, preferentemente entre el 0,2% en moles y el 2% en moles y de forma más preferida entre el 0,3% en moles y el 1,5% en moles, con respecto al diol producido en la etapa (a).

Como catalizador de la etapa (b), pueden añadirse compuestos de tungsteno y molibdeno, y sus ácidos y sales alcalinas, a los compuestos basados en cobalto, preferentemente en una cantidad de hasta el 2% en moles con respecto al diol.

5 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, al comienzo de la etapa (a) se utiliza una pequeña adición del producto intermedio que se va a formar al final de la etapa (a) misma (el denominado "pie de reacción"), siempre que la presencia inicial del producto intermedio que se va a formar favorezca la activación de la reacción.

10 El "pie de reacción" puede añadirse preferentemente en una cantidad  $\leq 5\%$ , de forma más preferida  $\leq 3\%$  en peso.

15 Ventajosamente, en el caso en el que el "pie de reacción" no esté disponible, es útil añadir a la mezcla de reacción inicial una determinada cantidad de  $H_2O_2$  y esperar a que aumente la temperatura como consecuencia de la exotermia del procedimiento. Cuando esto ocurre, significa que ha tenido lugar la reacción del ácido graso insaturado con  $H_2O_2$  y, por lo tanto, se ha formado el dihidróxido que activa la reacción.

20 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, en el transcurso de la etapa (a) se hace fluir nitrógeno para destilar una parte del agua producida en el procedimiento. De esta forma se evita una dilución excesiva del  $H_2O_2$ .

25 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, al final de la etapa (a) el agua presente en la mezcla de reacción y el catalizador disuelto en la misma se retiran. A continuación, el catalizador se recupera por medio de técnicas conocidas. En caso de que se utilice ácido tungstico es posible, por ejemplo, concentrar las aguas (destilando una parte de las mismas) y después acidificar con ácido clorhídrico para precipitar ácido tungstico. De esta forma es posible recuperar el catalizador que, así, puede reutilizarse en reacciones subsiguientes.

30 La eliminación del agua al final de la etapa (a) también presenta una ventaja adicional. El catalizador de la etapa (a) puede estar presente, de hecho, en el transcurso de la etapa (b) del procedimiento, junto con el catalizador añadido necesario para esta segunda etapa del procedimiento. Con la eliminación del agua al final de la etapa (a) y del catalizador disuelto en la misma, se posibilita de hecho añadir los dos catalizadores en las relaciones estequiométricas necesarias para optimizar la ejecución de la etapa (b).

35 La temperatura de reacción del presente procedimiento está comprendida entre  $50^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ . El tiempo necesario para llevar a cabo la reacción de la etapa (a) del presente procedimiento está comprendido entre 2 y 10 horas, mientras que el tiempo necesario para llevar a cabo la etapa (b) está comprendido entre 3 y 12 horas.

40 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo ventajosamente a presión atmosférica o en cualquier caso a presiones reducidas  $\leq 2,0265$  MPa (20 atm), preferentemente  $\leq 1,51988$  MPa (15 atm) y de forma más preferida  $\leq 1,01325$  MPa (10 atm), demostrándose de esta forma particularmente ventajoso desde el punto de vista de la producción industrial.

45 Diferente al resultado final del procedimiento descrito en la patente EP 0 666 838, que es una mezcla pastosa y grasienta, el resultado final del procedimiento descrito según la presente invención es un aceite transparente que comprende el derivado de un ácido dicarboxílico, un ácido monocarboxílico, así como una serie de ésteres del diol vecinal formado al final de la etapa (a). En caso de que el derivado del ácido graso de partida sea oleato de metilo puro, dicho aceite comprende, en consecuencia, el éster monometílico del ácido azelaico (éster monometílico del diácido formado por escisión oxidativa), ácido pelargónico, así como una serie de ésteres del éster metílico del ácido dihidroxiesteárico con azelato de monometilo y/o ácido pelargónico.

50 Los componentes individuales pueden purificarse después utilizando técnicas que explotan la diferente solubilidad en agua de los productos obtenidos y de los diversos derivados y/o utilizando procedimientos de destilación y en cualquier caso utilizando técnicas convencionales.

Antes de iniciar el procedimiento de purificación citado anteriormente puede ser útil esterificar la mezcla como un todo o los ácidos contenidos en la misma.

60 Dicho aceite puede, en cualquier caso, utilizarse como tal o si no constituir un material bruto para crear un aceite lubricante o un biodiésel o un producto intermedio de reacción para prepolímeros.

**Ejemplos****Ejemplo 1**

5

Etapa (a) (Reacción con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Se introdujeron en un reactor:

10 - 1000 g de oleato de metilo bruto (ésteres metílicos procedentes del aceite de girasol con un contenido extremadamente elevado de ácido oleico: 92% de oleato de metilo; 1% de linoleato de metilo; 4% de palmitato de metilo; 3% de estearato de metilo)

15 - 10 g de ácido túngstico

- 50 g de hidroxiestearato de metilo bruto (el producto intermedio obtenido al final de la etapa (a) procedente de una reacción anterior, el denominado "pie de reacción").

20 La temperatura se aumentó a 65°C, y se añadieron 250 cc de disolución al 49,9% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 3 h. Durante el transcurso de la reacción se hizo fluir nitrógeno para destilar una parte del agua producida en el procedimiento. Se destilaron aproximadamente 70 cc de agua en el transcurso de las 3 h.

25 Una vez completada la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se añadieron aproximadamente 7 g de bicarbonato de sodio disueltos en 100 cc de agua para convertir el ácido túngstico en tungstato, que es más soluble en agua, y la fase acuosa se separó cuando estaba caliente (a aproximadamente 60°C) de la fase orgánica. De esta forma se separaron aproximadamente 150 g de disolución acuosa que contenía el catalizador y se obtuvieron aproximadamente 1150-1200 g de fase oleosa. De esta fase oleosa se apartaron 50 g como "pie de reacción" para la reacción subsiguiente.

30 La fase oleosa contenía el 75-80% de dihidroxiestearato de metilo, una pequeña cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1-2%), palmitato y estearato, que no participan en la reacción, 9,10-epoxiestearato de metilo, que es un producto intermedio de reacción, ácido pelargónico y azelato de monometilo, que se empiezan a formar ya en esta etapa de reacción, y acetales que se derivan de reacciones secundarias.

35 Etapa (b) (Reacción con O<sub>2</sub>)

Se añadió a la fase oleosa una disolución acuosa de catalizador preparada de la forma siguiente: (para 1150 g de fase oleosa)

40 - Se disolvieron 15,1 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en 200 cc de agua.

- Se disolvieron 6,9 g de CoAc<sub>2</sub> (0,03 mol) en 100 cc de agua.

45 Se mezclaron las dos disoluciones, con la consiguiente precipitación de hidróxido de cobalto. El Co(II) se oxidó después a Co(III) mediante la adición de una cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por medio de la adición de HCl, el producto se acidificó después para obtener un pH = 3, solubilizando de esta forma el precipitado verde oscuro. Se aumentó finalmente el volumen del producto con 400 cc de agua destilada.

50 La temperatura se elevó después a aproximadamente 75-80°C, y a continuación se borboteó O<sub>2</sub> a un caudal de 30 l/h. La reacción duró aproximadamente 5-6 h. Se detectó el comienzo de la oxidación mediante el cambio de color de la disolución catalítica del verde al amarillo.

Al final de la reacción la fase acuosa que contenía el catalizador se separó cuando estaba caliente, para reciclarla en las etapas subsiguientes.

55 La fase oleosa (ligeramente superior a 1150 g) comprendía ácido pelargónico, azelato de monometilo, pequeñas cantidades de ácido azelaico y ácido dihidroximetilesteárico que no ha reaccionado, palmitato de metilo y estearato de metilo presente en los ésteres justo desde el comienzo, y mezclas de monoésteres y diésteres de dihidroxiestearato de metilo con pelargónico y azelato de monometilo.

60 La fase oleosa se trató con carbonato de sodio o amoniaco para transformar el ácido monometilazelaico y el ácido pelargónico en las sales hidrosolubles correspondientes de sodio o amonio. Las dos sales se separaron del residuo mediante la adición de agua.

A partir de 1150 g del producto de la reacción se obtuvieron aproximadamente 300 g de residuo y aproximadamente 850 g de mezcla de ácidos. Por medio de la destilación subsiguiente de la mezcla de los ácidos, se obtuvieron aproximadamente 350 g de ácido pelargónico y 450 g de azelato de monometilo.

5 Los resultados anteriores corresponden a un rendimiento de aproximadamente el 70% para ambos productos.

### **Ejemplo 2**

#### Etapa (a)

10

Se introdujeron en un reactor:

15

- 1000 g de oleato de metilo bruto (ésteres metílicos procedentes del aceite de girasol con un contenido elevado de ácido oleico: 84% de oleato de metilo; 9% de linoleato de metilo; 4% de palmitato de metilo; 3% de estearato de metilo)

20

- 10 g de ácido túngstico

- 50 g de hidroxiestearato de metilo bruto (el producto intermedio obtenido al final de la etapa (a) procedente de una reacción anterior, el denominado "pie de reacción").

La temperatura se aumentó a 60-62°C, y se añadieron 250 cc de disolución al 49,9% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 3 h. La reacción se llevó a cabo tal como se describe en el ejemplo 1.

25

Después de la salificación de ácido túngstico con una disolución de bicarbonato de sodio, la fase acuosa, que contenía tungsteno, se separó, mientras que la fase orgánica (aproximadamente 1150 g de fase oleosa), que contenía el 70-75% de dihidroxiestearato de metilo, estaba preparada para la etapa oxidativa subsiguiente.

#### Etapa (b)

30

Se añadió a la fase orgánica una disolución acuosa de sales de Co(II) como catalizador (5 g de CoCl<sub>2</sub> 6 H<sub>2</sub>O (0,02 mol) en 400 cc de agua destilada).

35

La temperatura se mantuvo a aproximadamente 75-80°C, y después se borboteó O<sub>2</sub> a un caudal de 30 l/h durante 6 h.

Al final de la reacción, la fase acuosa que contenía el catalizador se separó cuando estaba caliente, para reciclarla en las etapas subsiguientes.

40

Se obtuvieron aproximadamente 1150 g de fase oleosa que consistía esencialmente en ácido pelargónico y azelato de monometilo en una cantidad correspondiente a un rendimiento de aproximadamente 65-70% para ambos productos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ácidos carboxílicos saturados y sus derivados, que comprende las etapas siguientes:
- 5 (a) hacer reaccionar un ácido graso insaturado, en el que el grupo carboxílico se ha modificado por medio de una reacción con un alcohol para formar un éster o con una amina para formar una amida, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador perteneciente al grupo que consiste en tungsteno y molibdeno que puede catalizar la reacción de oxidación del enlace olefínico doble del ácido graso insaturado para obtener como producto intermedio de reacción un diol vecinal; y
- 10 (b) hacer reaccionar dicho compuesto intermedio con oxígeno, o un compuesto que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en los compuestos de cobalto que puede catalizar la reacción de oxidación de los grupos hidroxilo del diol vecinal a grupos carboxílicos,
- 15 estando caracterizado dicho procedimiento por que ambas etapas (a) y (b) se llevan a cabo en ausencia de un disolvente orgánico añadido y por que la relación agua/diol en la reacción de la etapa (b) es inferior a 1:1.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al final de la etapa (a) el agua presente en la mezcla de reacción y el catalizador disuelto en la misma se eliminan.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que se añade una disolución acuosa del catalizador al inicio de la etapa (b), siendo la única agua añadida el agua de la disolución en la que está disuelto el catalizador.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al inicio de la etapa (a), el producto intermedio que se va a formar al final de la etapa (a) se añade en una cantidad inferior a 5% en peso.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho producto intermedio se añade en una cantidad inferior a 3% en peso.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de la etapa (a) pertenece al grupo que consiste en ácidos y sales alcalinas de tungsteno y/o molibdeno.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho catalizador está presente en una cantidad comprendida entre 0,03 y 2% en peso con respecto al derivado del ácido graso insaturado.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho catalizador está presente en una cantidad comprendida entre 0,07 y 1,8% en peso con respecto al derivado del ácido graso insaturado.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho catalizador está presente en una cantidad comprendida entre 0,08 y 1,5% en peso con respecto al derivado del ácido graso insaturado.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de la etapa (b) se selecciona de entre el grupo que consiste en acetato de cobalto, cloruro de cobalto y sulfato de cobalto.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que dichos compuestos de cobalto están presentes en una cantidad comprendida entre 0,1 y 3% en moles con respecto al diol.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 en el que dichos compuestos de cobalto están presentes en una cantidad comprendida entre 0,2 y 2% en moles con respecto al diol.
- 50 13. Procedimiento según la reivindicación 11 en el que dichos compuestos de cobalto están presentes en una cantidad comprendida entre 0,3 y 1,5% en moles con respecto al diol.
- 55 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en tungsteno y molibdeno, y sus ácidos y sales alcalinas, se añade a dicho catalizador del grupo de los compuestos de cobalto.
- 60 15. Procedimiento según la reivindicación 14 en el que dichos compuestos de tungsteno y molibdeno se añaden en una cantidad de hasta 2% en moles con respecto al diol.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dicho peróxido de hidrógeno está presente en disolución acuosa en una concentración comprendida entre 30% y 70%.
- 65 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicho peróxido de hidrógeno está presente en disolución acuosa en una concentración comprendida entre 35% y 60%.

## ES 2 650 405 T3

18. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicho peróxido de hidrógeno está presente en disolución acuosa en una concentración comprendida entre 40% y 49,9%.
- 5 19. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que ambas etapas (a) y (b) se llevan a cabo a una presión  $\leq 2$  MPa (20 atm).
20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que dicha presión es  $\leq 1,5$  MPa (15 atm).
- 10 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que dicha presión es  $\leq 1$  MPa (10 atm).
22. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que ambas etapas (a) y (b) se llevan a cabo a presión atmosférica.
- 15 23. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho ácido graso insaturado es un ácido graso monoinsaturado.
24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que dicho ácido graso monoinsaturado se obtiene mediante esterificación de mezclas que comprenden las presentes en aceites vegetales seleccionados de entre el grupo que consiste en aceite de soja, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de maíz y aceite de palma.
- 20
25. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que dicho ácido graso monoinsaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en ácido 9-tetradecenoico (ácido miristoleico), ácido 9-hexadecenoico (ácido palmitoleico), ácido 9-octadecenoico (ácido oleico), ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico (ácido ricinoleico), ácido icosenoico (ácido gadoleico), ácido 13-docosenoico (ácido erúxico), ácido 15-tetracosenoico (ácido nervónico).
- 25
26. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho grupo éster comprende un grupo alquilo C1-C9.
- 30 27. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicho grupo éster se selecciona de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo.
28. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho éster de ácido graso insaturado es oleato de metilo obtenido mediante transesterificación de metanol con los triglicéridos contenidos en aceite de girasol con un contenido elevado de ácido oleico.
- 35