

УДК 547.022.11

ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА ТРИГЛИЦЕРИДОВ. СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАПСОВОГО МАСЛА В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. А. У. Аетов^а, Р. А. Усманов^а, Р. Р. Габитов^а, С. В. Мазанов^а, В. Б. Вольева^{б, *},
А. В. Рыжакова^б, Р. З. Мусин^с, Ф. М. Гумеров^а, С. Д. Варфоломеев^б

^а ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, 420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68

^б ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук,
Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4

^с ФГБУН Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра
Российской академии наук, Россия, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8

*e-mail: violetta.voleva@gmail.com

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Исследован гидролиз рапсового масла водой в суб- и сверхкритических водных условиях ($T = 573\text{--}653\text{ K}$, $p = 30\text{ MPa}$) на установке периодического действия. В отличие от традиционного гидролиза в гидротермальном процессе происходит *in situ* изменение кислотного состава гидролизата в результате превращения линолевой кислоты в олеиновую с возможностью ее селективного выделения со степенью чистоты, близкой к индивидуальному продукту, не требующему специальной очистки для использования в технических целях. Сформулирован ступенчатый механизм гидротермального процесса на основе анализа продуктов превращения индивидуальной линолевой кислоты.

Ключевые слова: рапсовое масло, вода, суб- и сверхкритическое водное состояние, гидролиз, линолевая кислота, олеиновая кислота, химические трансформации жирных кислот

DOI: 10.31857/S0514749224040098, **EDN:** RYXXXI

ВВЕДЕНИЕ

Задачей настоящего исследования явилась разработка нового подхода к получению олеиновой кислоты (ОК) из рапсового масла, альтернативного традиционному методу, основанному на каталитическом гидролизе с последующим фракционированием гидролизата для выделения индивидуальной ОК. Актуальность такой задачи определяется возросшей потребностью в ОК, базового продукта в синтезе современных высококачественных смазочных материалов, а также высокими требовани-

ями к экологическим характеристикам органических процессов.

Традиционный метод получения технической ОК имеет ряд существенных недостатков [1–4]. Он отличается высокой трудоемкостью, длительностью процесса, необходимостью очистки от катализатора, образованием значительных количеств загрязненных стоков.

Возможность устранения этих недостатков исследована в рамках гидротермального процесса с осуществлением гидролиза рапсового масла

в условиях образования суб- и сверхкритических флюидов (СКФ) воды (СКВ) [5–11].

Использование воды в околокритической области состояния ($T_{кр} = 647.1$ К, $p_{кр} = 22.06$ МПа) представляет особый интерес, что обусловлено изменением ее физико-химических свойств: низкой диэлектрической постоянной и малой прочностью водородных связей. СКВ становится универсальным растворителем, способным растворять органические соединения и газы. Это дает возможность проведения процессов в единой флюидной фазе с высокой концентрацией реагентов и скоростью реакций. Подтверждением этого является сверхкритическое водное окисление с использованием, главным образом, пероксидов и O_2 , при котором сложные органические соединения преобразуются в воду и CO_2 в течение нескольких минут [9, 10]. Гидролиз рапсового масла в среде СКВ ранее использован в качестве начальной стадии в двухстадийном методе синтеза биодизельного топлива [12], что привело к значительному ускорению синтеза в целом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения СКФ-гидролиза использованы рапсовое масло первого сорта, вода-дистиллят:

$n_D^{20} = 1.3329$, $\rho_4^{25} = 997.1$ кг/м³. Кислотный состав масла, исследованный хроматографически, представлен в табл. 1.

Эксперименты проведены на установке периодического действия [5, 6], позволяющей осуществлять процессы при температуре до 800 К и давлении до 30 МПа. Установка включает систему создания давления, систему измерения температуры и давления в автоклаве, а также регулирование температуры печи.

Система создания давления состоит из реакционной ячейки – автоклава объемом 40 мл и муфельной печи. Давление в автоклаве создается за счет изохорного нагревания смеси веществ. Температура измеряется с точностью ± 0.05 К.

Вода и масло при нормальных условиях не смешиваются, что затрудняет проведение процесса гидролиза. Для образования устойчивой водно-масляной эмульсии использовано ультразвуковое эмульгирование реакционной массы эмульгатором марки “UIP 1000HD” фирмы Hielcher (Германия). Ранее ультразвуковое эмульгирование применяли для получения биодизельного топлива в СКФ условиях, при этом увеличивался выход продукта реакции [7]. Эмульсию вода

Таблица 1. Кислотный состав рапсового масла

Кислота	Формула	Массовая доля кислот, %
Тетрадекановая (миристиновая)	$C_{13}H_{27}COOH$	0.02
Пентадекановая (пентадециловая)	$C_{14}H_{29}COOH$	0.01
Гексадеценная (пальмитолеиновая)	$C_{15}H_{29}COOH$	0.17
Гексадекановая (пальмитиновая)	$C_{15}H_{31}COOH$	6.46
Октадекадиеновая (линолевая)	$C_{17}H_{31}COOH$	21.69
Октадеценная (олеиновая)	$C_{17}H_{33}COOH$	67.67
Октадекановая (стеариновая)	$C_{17}H_{35}COOH$	3.12
Эйкозеновая (гондоиновая)	$C_{19}H_{37}COOH$	0.59
Эйкозановая (арахиновая)	$C_{19}H_{39}COOH$	0.22
Докозеновая (эруковая)	$C_{21}H_{41}COOH$	0.02
Докозановая (бегеновая)	$C_{21}H_{43}COOH$	0.03
Тетракозеновая (нервоновая)	$C_{23}H_{45}COOH$	<0.01
Тетракозановая (лигноцериновая)	$C_{23}H_{47}COOH$	<0.01
Σ		100 \pm 0.01

+ масло при заданном объемном соотношении загрузжали в автоклав до полного заполнения объема. Нужных значений температуры и давления достигали нагреванием автоклава в муфельной печи. В окрестности критической точки термодинамическая система обладает температурной неустойчивостью и при переходе в СКФ-состояние при скоростном изменении температуры реакционная масса достаточно хорошо перемешивается.

Окончание процесса осуществляли резким охлаждением автоклава проточной водой. Гидролизат, представляющий собой двухфазную систему, сливали в мерную пробирку и отстаивали в течение 10–60 мин.

После отстаивания в пробирке наблюдали 2 слоя жидкости: верхний слой содержал смесь жирных кислот, нижний более плотный слой содержал воду. Объемное содержание смеси жирных кислот в гидролизате составляло 31–32% при исходном соотношении смеси вода–масло 2 : 1. Уменьшение количества жирных кислот вызвано частичным сбросом продукта из ячейки для понижения давления во время эксперимента. Жирнокислотную смесь переводили в этиловые эфиры по ГОСТ 31665–2012 “Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот” [13]. Для анализа использовали газовый хроматограф Trace-1310 (США) с масс-спектро-

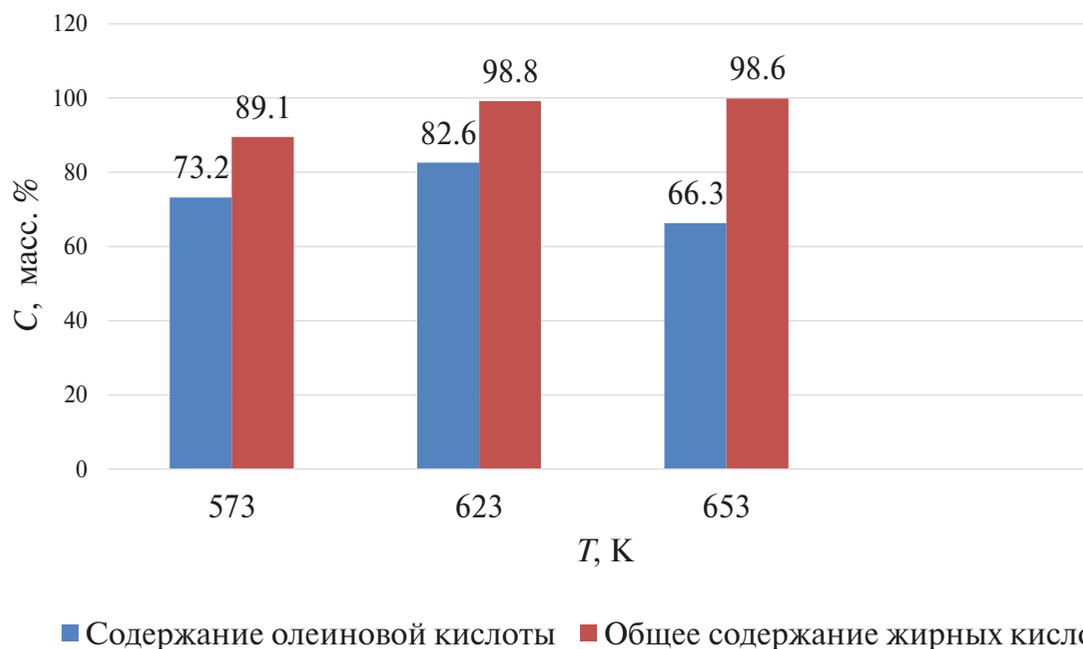
метрическим детектором ISQ, характеристики колонки и температурный режим идентичны [14]. Объем вводимой пробы – 1 мкл, использовали режим с делением потока 1 : 40. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ по полному ионному току, диапазон сканирования 30–450 а.е.м. Идентификацию компонентов смеси проводили методом сравнения их масс-спектров с масс-спектрами электронной базы данных NIST-2011 и с масс-спектрами стандартных образцов этиловых эфиров пальмитиновой, линолевой, олеиновой, стеариновой кислот.

В водном слое гидролизата методом жидкостной хроматографии наличие жирных кислот не зарегистрировано. Жидкостной хроматограф серии Flexar фирмы PerkinElmer (США) оснащен диодно-матричным детектором (DAD, PDA, длина волны 254 нм, режим насоса: градиентный), сканирующим детектором УФ/видимого диапазона (UV/Vis), рефрактометрическим детектором, флуоресцентным детектором. Режим съемки: колонка C18 Bio 150 мм × 4.6 мм × 5 мкм. Объем вводимой пробы 5 мкл. Раствор 25% (об.) вода –75% (об.) ацетонитрил.

Результаты хроматографического анализа продуктов гидротермальных процессов при соотношении вода–масло 1 : 1 и 2 : 1 представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Состав жирнокислотной фазы гидролизатов в процессах с параметрами $p = 30$ МПа, время 30 мин, объемное соотношение вода–масло 1 : 1, $T = 573, 623$ и 653 К

Время выхода, мин	Соединение	Брутто-формула	Содержание в образце, масс. %		
			573 К	623 К	653 К
26.86	Пальмитиновая кислота	$C_{16}H_{32}O_2$	3.96	0.94	11.60
30.46	9,12-Линолевая кислота	$C_{18}H_{32}O_2$	9.50	13.14	9.30
30.76	Олеиновая кислота	$C_{18}H_{34}O_2$	73.20	82.56	66.30
31.32	Стеариновая кислота	$C_{18}H_{36}O_2$	1.71	1.78	6.30
35.92	<i>цис</i> -13-Эйкозеновая кислота	$C_{20}H_{38}O_2$			2.50
36.71	Эйкозапентаеновая кислота	$C_{20}H_{40}O_2$			1.60
39.49	Не определенная C_{22} -кислота	C_{22}	0.70	0.35	
41.10	13-Докозеновая кислота	$C_{22}H_{42}O_2$			0.40
42.12	Докозановая кислота	$C_{22}H_{44}O_2$		0.07	0.60
Общее содержание жирных кислот в гидролизатах			89.1	98.8	98.6



■ Содержание олеиновой кислоты ■ Общее содержание жирных кислот

Рис. 1. Влияние температуры на содержание олеиновой кислоты в гидролизатах при объемном соотношении вода–масло 1 : 1

Таблица 3. Состав жирнокислотной фазы гидролизатов в процессах с параметрами $p = 30$ МПа, время 30 мин, объемное соотношение вода–масло 2 : 1, $T = 573, 623$ и 653 К

Время выхода, мин	Соединение	Брутто-формула	Содержание в образце, масс. %		
			573 К	623 К	653 К
11.08	Октановая кислота	$C_8H_{16}O_2$	0.02		
13.25	<i>транс</i> -2-Деценаль	$C_{10}H_{18}O$	0.02		
26.93	Пальмитиновая кислота	$C_{16}H_{32}O_2$	0.58	9.07	15.00
30.41	9,12-Линолевая кислота	$C_{18}H_{32}O_2$	3.02	2.40	4.30
30.72	Олеиновая кислота	$C_{18}H_{34}O_2$	94.90	80.30	70.20
31.32	Стеариновая кислота	$C_{18}H_{36}O_2$	0.43	5.20	3.40
35.92	<i>цис</i> -13-Эйкозеновая кислота	$C_{20}H_{38}O_2$		0.80	1.80
36.65	9,12-Диэпоксистеариновая кислота	$C_{18}H_{32}O_4$	0.22		
36.71	Эйкозапентаеновая кислота	$C_{20}H_{40}O_2$		1.00	1.40
38.10	9-Эпоксистеариновая кислота	$C_{18}H_{34}O_3$	0.13	0.50	
39.49	Не определенная C_{22} -кислота	C_{22}	0.42		
41.10	13-Докозеновая кислота	$C_{22}H_{42}O_2$			3.40
Общее содержание жирных кислот в гидролизатах			99.8	99.3	99.5

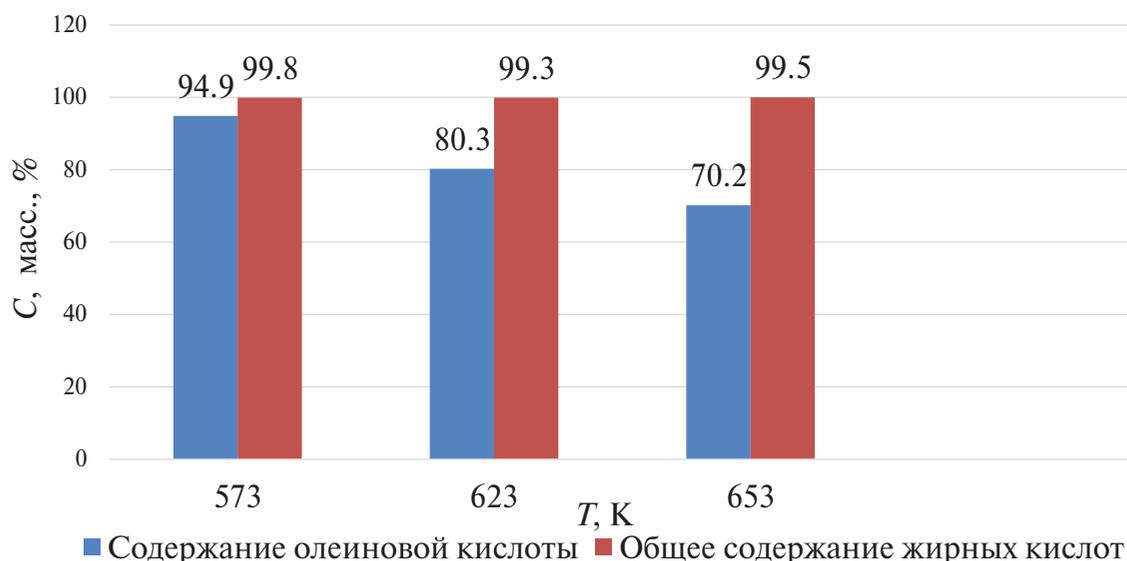


Рис. 2. Влияние температуры на содержание олеиновой кислоты в гидролизатах при объемном соотношении вода–масло 2 : 1

На основании результатов табл. 2 построены зависимости содержания олеиновой кислоты относительно общего количества жирных кислот в гидролизате от температуры при постоянном давлении 30 МПа, продолжительности процесса 30 мин, объемном соотношении вода–масло 1 : 1 (рис. 1).

Данные табл. 2 и 3 обобщены на рис. 3, отражающем изменение содержания олеиновой кислоты в гидролизатах в зависимости от температуры при объемном соотношении вода–масло 1 : 1 и 2 : 1.

На рис. 4 представлен график зависимости содержания олеиновой кислоты в гидролизатах от длительности процесса при $T = 573$ К, соотношениях вода–масло 1 : 1 и 2 : 1.

Данные рис. 3 и 4 позволяют выделить оптимальные для достижения наибольшего количества олеиновой кислоты в гидролизате параметры: $T = 573$ К, соотношение вода–масло 2 : 1, длительность процесса 30 мин. Полученный в таком процессе продукт, содержащий 94.9% ОК, может быть использован в технических целях без специальной очистки. Это подтверждено экспериментально на примере прямого окисления гидролизата в азелаиновую кислоту перекисью водорода на поверхности гетерогенного палладиевого катализатора $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$, нанесенного на подложку

из бемита – оксогидроксида алюминия $AlOOH$, в соответствии с протоколом, разработанным для промышленного получения азелаиновой кислоты окислением ОК [15]. Из 20 г гидролизата получено 12.7 г азелаиновой кислоты (99.1%) с т.пл. $106.2^\circ C$ (из этанола), соответствующей температуре плавления эталонного образца. Полученный выход азелаиновой кислоты значительно превышает теоретически возможный при условии сохраняющегося неизменным в гидролизате кислотного состава исходного масла (около 9 г).

Во всех проведенных экспериментах основным компонентом жирнокислотной фазы гидролизатов является олеиновая кислота. В процессе с оптимальными параметрами ее содержание достигает 94.9%, значительно превышая ее содержание в исходном рапсовом масле. При этом практически эквивалентно в гидролизатах падает количество линолевой кислоты. В ходе гидротермального процесса линолевая кислота превращается в олеиновую в результате “гидрирования” одной из ее ненасыщенных связей.

Наиболее вероятным представляется ступенчатый механизм такого превращения, включающий на начальной стадии гидратацию одной из двойных связей линолевой кислоты с образованием гидроксиолеиновой кислоты (ОН–ОК). При вза-

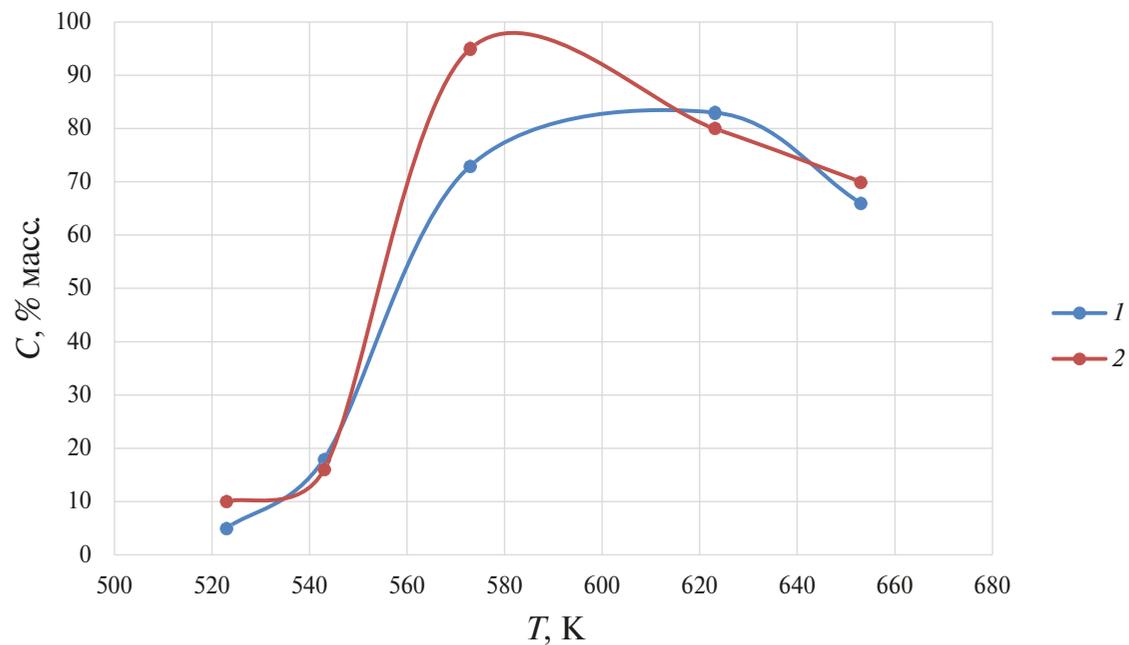


Рис. 3. Влияние температуры на содержание олеиновой кислоты в гидролизатах при соотношениях вода–масло 1 : 1 (1) и 2 : 1 (2)

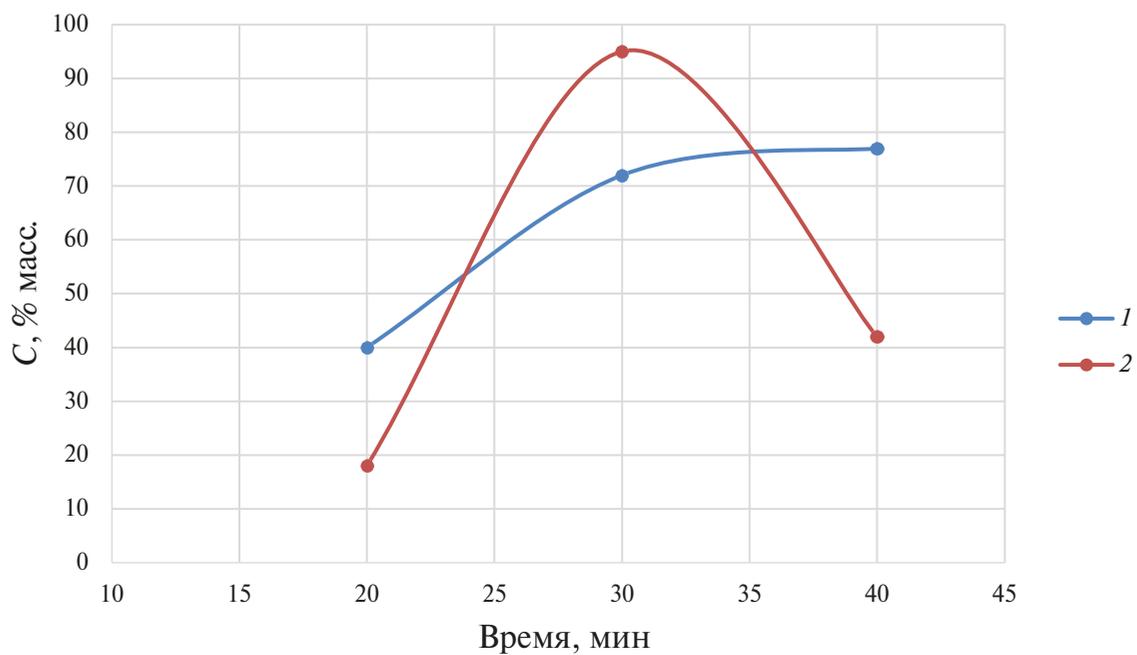


Рис. 4. Влияние длительности процесса на содержание олеиновой кислоты в гидролизатах при температуре 573 К и соотношениях вода–масло 1 : 1 (1) и 2 : 1 (2) при постоянном давлении 30 МПа

имодействии с СО, генерирующимся в растворах органических соединений в околокритической воде в отсутствие окислителей [9], ОН–ОК образует формиат, превращающийся в результате декарбоксилирования в ОК (схема 1).

В подтверждение такой схемы исследован состав продуктов гидротермального превращения индивидуальной линолевой кислоты в процессе с параметрами: $T = 573$ К, соотношение вода–кислота 3 : 1, $p = 30$ МПа, время 30 мин. Основным компонентом жирнокислотной фазы гидролизата является ОН–ОК (86.10%), остальные компоненты представлены в табл. 4.

Балластные вещества в гидролизате практически отсутствуют. Зарегистрировано незначительное количество (0.02%) октилформиата.

Таким образом, в проведенном эксперименте зафиксирован факт участия в гидротермальном процессе гидратированного интермедиата – ОН–ОК.

Предложенный механизм реакции подтверждает также ключевую роль соотношения вода–масло, так как вода расходуется не только на гидролиз триглицерида, но и на гидратацию двойных связей непредельных кислот. При избытке воды подавляются нежелательные побочные процессы с образованием балластных веществ. В то же время менее эффективно осуществляются следующие за гидратацией стадии образования формиата и превращения в целевую ОК, по-видимому, вследствие более низкой концентрации органического субстрата и недостаточного количества СО.

В системе с минимальным количеством воды при гидролизе рапсового масла с соотношением

вода–масло 1 : 1 максимально достигнутое содержание ОК не превышает 82%. При недостатке воды процесс становится менее селективным, снижается степень конверсии линолевой кислоты, увеличивается температура ее гидратации, необходимой для увеличения количества ОК. Предельные кислоты – стеариновая и пальмитиновая – подвергаются структурной деструкции с образованием продуктов неокислотной природы, главным образом изомерных олефинов и альдегидов C_6 – C_9 , в количествах 0.01–0.03%. Соответственно этому общее содержание жирных кислот в гидролизатах составляет несколько меньше 100% (рис. 1). В этой серии экспериментов неожиданное на первый взгляд появление в более жестких температурных условиях стеариновой и пальмитиновой кислот в количествах, значительно превышающих их содержание в исходном масле, является результатом “гидрирования” не только линолевой, но и олеиновой кислоты с превращением ее в стеариновую и далее в пальмитиновую, образующуюся в результате термолитического сокращения углеродного скелета стеариновой кислоты. С этим согласуется снижение количества ОК в гидролизатах (с 82.56 до 66.30%), практически эквивалентное суммарному содержанию стеариновой и пальмитиновой кислот (11.60 + 6.30%, табл. 2). Сведений о специальном исследовании механизма превращения стеариновой кислоты в пальмитиновую с сокращением углеродного скелета на 2 атома в литературе нами не обнаружено, однако по аналогии с β -процессом биохимического окисления высших жирных кислот с четным числом атомов углерода естественно предположить, что C_2 -фрагмент отщепляется в виде уксусной кис-

Таблица 4. Состав продуктов гидротермального превращения линолевой кислоты в процессе с параметрами $p = 30$ МПа, время 30 мин, объемное соотношение вода–кислота 3 : 1, $T = 573$ К

Соединение	Содержание в образце, масс. %
Пальмитиновая кислота	1.19
Линолевая кислота	1.88
Олеиновая кислота	8.14
Стеариновая кислота	2.65
Гидроксиолеиновая кислота, ОН–ОК	86.10
Σ	99.96

Схема 1

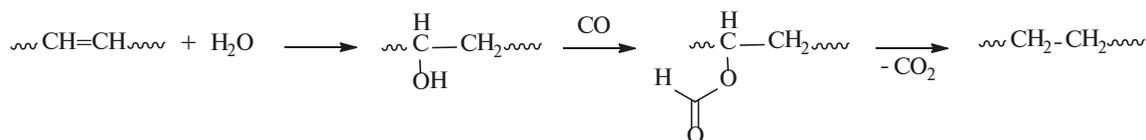


Схема 2



лоты. В биологических системах это отщепление осуществляется при участии ферментов [16], в гидротермальном процессе ведущую роль играет вода, при взаимодействии которой с оставшимся фрагментом образуется новая кислота и водород (схема 2).

Образование водорода в превращениях органических соединений характерно для гидротермальных процессов [9].

Для получения максимального выхода ОК наблюдаемая фрагментация является нежелательным процессом, приводящим к образованию балластных веществ. Однако такой процесс представляет интерес как основа для разработки альтернативной утилизации загрязненных органическими соединениями стоков с окислением загрязнителей не до CO_2 и воды, а до практически полезной уксусной кислоты.

Таким образом, совокупность представленных в таблицах и на рисунках данных свидетельствует о том, что для достижения максимального выхода олеиновой кислоты необходимо точное соблюдение экспериментально установленных оптимальных параметров процесса. При этом условия специфичны для СКВ гидротермальный процесс превращает рапсовое масло в источник значительно большего количества олеиновой кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальный процесс переработки рапсового масла позволяет непосредственно в ходе гидролиза достичь высокой степени селективности выделения олеиновой кислоты, близкой к ин-

дивидуальному продукту, что экономически более предпочтительно, чем традиционный гидролиз.

В гидротермальном процессе происходит качественное изменение состава гидролизатов в результате превращения *in situ* линолевой кислоты в олеиновую.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-79-10304, <https://rscf.ru/project/23-79-10304/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аетов Алмаз Уралович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9371-332X>

Усманов Рустем Айтуганович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7007-0328>

Габитов Радиф Ракибович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4873-8496>

Мазанов Сергей Валерьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1718-5262>

Вольева Виолетта Борисовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7034-7486>

Рыжакова Анастасия Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5063-0065>

Мусин Рашид Загитович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4526-4221>

Гумеров Фарид Мухамедович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3806-2165>

Варфоломеев Сергей Дмитриевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2793-0710>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xiao H., Li Y., Wang H.J. *Applied Energy*. **2017**, *204*, 1084–1093. 1–10. doi 10.1016/j.apenergy.2017.05.013
- Терещук Л.В., Старовойтова К.В., Лобова Т.В., Чуглина К.С. *Техника и технол. пищевых производств*. **2013**, *29*, 2.
- Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И. *Технология переработки жиров*. М.: Агропромиздат, **1985**.
- Шеламова С.А. Дис. ... докт. техн. наук. М. **2012**.
- Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Shamsetdinov F.N., Abdulagatov I.M. *Liquid Fuels: Types, Properties and Production*. New York: Nova Science Publisher, **2012**, 99–146.
- Biktashev Sh.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulagatov I.M., Yarulkin R.S., Yakushev I.A. *Biomass and Bioenergy*. **2011**, *35*, 2999–3011. doi 10.1016/j.biombioe.2011.03.038
- Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Бикташев Ш.А., Шамсетдинов Ф.Н., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Газизов Р.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. **2011**, 45–61.
- Mazanov S.V., Gabitova A.R., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Labidi S., Amar M.B., Passarello J. Ph., Kanaev A., Volle F., Le Neindre B.J. *Supercritical Fluids*. **2016**, *118*, 107–118. doi 10.1016/j.supflu.2016.07.009
- Галкин А.А., Лунин В.В. *Усп. хим.* **2005**, *74*, 24–40.
- Калиничев А.Г. *Экология и промышленность России*. **1998**, *2*, 12–16.
- Ramirez E., Zgarni S., Larrayoz M.A., Recasens F. *Engineering Life Sci.* **2002**, *2*, 257–264. doi 10.1002/1618–2863(20020910)2 : 9<257:: AID-ELSC257>3.0.CO;2–6
- Kusdiana D., Saka S. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2004**, *115*, 781–791. doi 10.1385/ABAB:115 : 1–3 : 0781
- ГОСТ 31665–2012. *Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот*. М.: Стандартинформ, **2013**.
- Вольева В.Б., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Коверзанова Е.В., Курковская Л.Н., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 935–938. [Vol'eva V.B., Belostotskaya I.S., Komissarova N.L., Koverzanova E.V., Kurkovskaya L.N., Usmanov R.A., Gumerov F.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 915–917.] doi 10.1134/S1070428015070039
- Гордиенко А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М. 2015.
- Варнер Дж., Боннер Д. *Биохимия растений*. М.: Мир, **1968**.

Chemical Transformations of Fatty Acids in the Hydrolysis of Triglycerides. Selective Isolation of Oleic Acid from Rapeseed Oil under Sub- and Supercritical Water Conditions

A. U. Aetov^a, R. A. Usmanov^a, R. R. Gabitov^a, S. V. Mazanov^a, V. B. Vol'eva^{b, *},
A. V. Ryzhakova^b, R. Z. Musin^c, F. M. Gumerov^a, and S. D. Varfolomeev^b

^a Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marksa, 68, Kazan, 420015 Russia

^b N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina, 4, Moscow, 119334 Russia

^c A. E. Arbuзов Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Arbuzova, 8, Kazan, 420088 Russia

*e-mail: violetta.voleva@gmail.com

Received June 14, 2023; revised June 23, 2023; accepted June 26, 2023

The hydrolysis of rapeseed oil in sub- and supercritical water ($T = 573\text{--}653\text{ K}$, $p = 30\text{ MPa}$) has been studied using a batch setup. Unlike traditional hydrolysis, the hydrothermal process involves in situ change of the fatty acid composition as a result of the transformation of linoleic acid to oleic acid, and there is the possibility of selective isolation of the latter with a purity sufficient for its use for technical purposes without special purification. A stepwise mechanism of the hydrothermal process has been proposed on the basis of analysis of transformation products of individual linoleic acid.

Keywords: rapeseed oil, water, sub- and supercritical water conditions, hydrolysis, linoleic acid, oleic acid, chemical transformation of fatty acids