

Э. Р. Бабаев (к.х.н., доц.) ^{1а}, П. Ш. Мамедова (д.х.н., проф.) ^{1б}, Ф. Г. Муштагова (докторант) ²

БИОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

¹ Институт химии присадок им. акад. А.М. Гулиева Министерства науки и образования Азербайджана,

^а лаборатория «Защитные органические соединения»,

^б лаборатория «Смазочно охлаждающие композиции»,

Республика Азербайджан, AZ 1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, 2062 квартал

² Государственная нефтяная компания Азербайджанской Республики

Республика Азербайджан, AZ 1029, г. Баку, пр. Нефтяников, 73; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

E. R. Babaev ¹, P. Sh. Mamedova ¹, F. G. Mushtagova ²

BIODESULFURIZATION OF OILS AND PETROLEUM PRODUCTS IN MODERN CONDITIONS

¹ Academician A. M. Guliyev Institute of Chemistry of Additives

Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan

² State Oil Company of the Azerbaijan Republic

73, Prospekt Neftyanikov Str., AZ1029, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Представлен анализ исследований, направленных на поиск штаммов и культур бактерий для биодесульфуризации нефтей и топлив, показаны результаты изучения этого процесса в лабораторных условиях, выявлены сложности, возникающие на пути внедрения его в промышленность. Рассмотрены механизмы биореакции и факторы, влияющие на процесс удаления серы из нефтепродуктов, а также зависимость эффективности биодесульфуризации от модификаций биокатализаторов. Установлено, что под действием бактерий возрастает степень окисленности нефти за счет увеличения содержания карбонилсодержащих соединений.

Ключевые слова: биокатализаторы; десульфуризация нефти; десульфуризация; микробные штаммы и культуры

Биодесульфуризация – процесс удаления серы из различных нефтей и нефтепродуктов с помощью микроорганизмов или их ферментов.

Наибольший интерес биодесульфуризация представляет для нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку разработка эффективных методов удаления серы из состава нефтепродуктов и масел до сих пор остается одной из актуальных проблем современной нефтехимии ¹.

Биодесульфуризация (БДС) топлива является перспективным методом снижения содержания серы в сырой нефти и ее производных в будущем, что объясняется его экологичностью и эф-

This article presents an analysis of research aimed at identifying bacterial strains and cultures for the biodesulfurization of oils and fuels. It also presents the results of laboratory studies of this process and identifies the challenges facing its industrial implementation. The mechanisms of bioreaction and factors influencing the process of sulfur removal from petroleum products are examined, as well as the dependence of biodesulfurization efficiency on biocatalyst modifications. It has been established that bacterial action increases the degree of oil oxidation due to an increase in the content of carbonyl-containing compounds.

Key words: biocatalysts; oil desulfurization; desulfurization; microbial strains and cultures

фективностью ². Скорость биореакции зависит от состава обрабатываемой жидкости, соединений серы и применяемых микроорганизмов, а также от условий эксплуатации, специфики и модификация биокатализаторов.

Отмечается, что полиароматические сернистые гетероциклы (PASH), которые присутствуют в сырой нефти, требуют эффективного метода восстановления для достижения значительных уровней десульфуризации ³. Исследования показали, что БДС более эффективен для десульфуризации органической серы по сравнению с традиционным подходом – гидродесульфуризацией (HDS). Создание технологии биоочистки в

Дата поступления 17.08.25

коммерческих масштабах зависит от значительно прогресса в отношении менее дорогостоящего и достаточного производства высокоактивных и стабильных биокатализаторов, которые можно адаптировать к интенсивным условиям, встречающимся на нефтеперерабатывающих заводах.

Авторы работы⁴ считают, что одной из причин, препятствующих широкомасштабному применению биодесульфуризации, является ингибирование активности микроорганизмов легко метаболизируемыми соединениями серы, такими как сульфаты, даже при остаточных концентрациях. Это увеличивает производственные затраты, требуя высокочистых питательных веществ без серы или сложных индукционных этапов для предотвращения/обратного ингибирования. Целью данной работы было обойти это ограничение и продемонстрировать, что можно производить биокатализаторы с активностью биодесульфуризации, используя сульфат в качестве единственного источника серы, без использования индукторов или генетических манипуляций, просто регулируя соотношение сера:углерод в непрерывной культуре. С этой целью бактерия *Gordonia alkanivorans* штамм 1В была выращена в хемостате со средой, содержащей 10 г/л фруктозы в качестве источника углерода и различные концентрации сульфата (12–50 мг на л SO_4^{2-}) с использованием Na_2SO_4 . Затем бактерии были использованы в качестве биокатализаторов в анализах биодесульфуризации с сероорганическим соединением (дибензотиофеном). В этих условиях было отмечено, что 2.2 мг сульфата/г фруктозы обеспечили активность биодесульфуризации на 15% больше, чем сообщалось ранее для этого штамма с индуктором, без ограничения продукции биокатализатора. Эта новая процедура была далее применена к другому биокатализатору, штамму *Rhodococcus erythropolis* D1, что подтвердило ее широкую применимость к другим десульфурирующим микроорганизмам. Результаты указывают на ранее неизвестный механизм регуляции, зависящий от относительной концентрации серы, которая влияет на клеточные реакции и регулирует активность биодесульфуризации, что позволяет использовать легко метаболизируемые источники серы для производства экономически эффективных биокатализаторов.

Было показано⁵, что биокатализаторы десульфуризации избирательно окисляют и/или расщепляют связи углерод-сера в широком спектре химических веществ, однако экономически жизнеспособный процесс биодесульфуризации до настоящего времени не разработан. Существующие биокатализаторы десульфуризации потенциально могут использоваться для детоксикации боевых отравляющих веществ или для производ-

ства поверхностно-активных веществ, антибиотиков, противораковых препаратов, политеоэфиров и различных специальных химикатов. Для разработки биокатализаторов с достаточной активностью для коммерческого процесса биодесульфуризации нефти необходимо будет ингибирование продукта, вызванное 2-гидроксифенилом и родственными химикатами, и создать более надежные биокатализаторы.

В большинстве работ предлагаются модели, основанные на прямом выращивании на топливе или серийном производстве биокатализаторов с последующей стадией обработки перед применением для серийной биодесульфуризации, которые трудно воспроизвести в больших масштабах. Актуальной задачей является разработка модели, которую можно адаптировать к процессу переработки, где топливо производится непрерывно. В работе⁶ была разработана лабораторная система непрерывной биодесульфуризации, которая объединяет производство биокатализатора, биодесульфуризацию и разделение топлива в единый непрерывный процесс, используя преимущества метода непрерывного производства биокатализаторов биодесульфуризации, установленного ранее. В этой схеме исключена необходимость обработки биокатализаторов и упрощено разделение топлива. С использованием штамма бактерии *Gordonia alkanivorans* 1В были оптимизированы условия непрерывной культивации для удвоения производства биокатализатора, а полученные биокатализаторы были применены в пакетных двухфазных анализах биодесульфуризации для лучшего понимания влияния различных факторов. Затем была разработана и оценена новая интегрированная система с использованием модельного топлива (*n*-гептан + дибензотиофен) в непрерывных анализах биодесульфуризации. С помощью этой системы штамм 1В показал высокую скорость биодесульфуризации, достигнув 21 мкмоль/ч·г. Кроме того, путем тестирования модельного топлива, состоящего из *n*-гептана с дибензотиофеном и тремя алкилированными производными (с 109 ppm серы), было достигнуто 72% биодесульфуризации путем многократного пропускания одного и того же топлива через систему, поддерживая постоянный отклик на протяжении последовательных циклов биодесульфуризации. Наконец, система также была протестирована с реальным топливом (использованные шины/пластиковое пиролизное масло; малосернистая и сернистая сырая нефть), что выявило повышенную активность десульфуризации. Эти результаты подчеркивают потенциал системы непрерывной биодесульфуризации для ускорения перехода от лабораторного к коммерческому масштабу, способ-

ствуя развитию биодесульфуризационных биоперерабатывающих заводов, сосредоточенных на валоризации остатков/биомасс с высоким содержанием серы для производства энергии.

В работе ⁷ БДС исследовали в биореакторе с пузырьковой колонной с использованием двухфазной среды. Влияние различных параметров процесса, таких как возраст и концентрация биокатализатора, процент органической фракции и тип сернистого соединения, а именно дибензотиофен, 4-метилдибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен и 4,6-диэтилдибензотиофен, оценивали с использованием покоящихся клеток *Rhodococcus erythropolis* IGTS8. Клетки, полученные из начала экспоненциальной фазы роста бактерии, показали самую высокую эффективность и скорость биодесульфуризации. Биокатализатор показал лучшие результаты при содержании органической фракции 50% об. Степень десульфуризации дибензотиофена зависела от концентрации клеток, причем скорость БДС достигала максимума при промежуточных концентрациях клеток. Была разработана новая полуэмпирическая модель для двухфазного БДС, основанная на общей кинетике Михаэлиса-Ментен и учитывающая дезактивацию биокатализатора с течением времени, а также основные явления массопереноса. Модель соответствовала экспериментальным данным по потреблению дибензотиофена и накоплению 2-гидроксифенила в органической фазе для различных начальных концентраций дибензотиофена и различных сероорганических соединений. При постоянном содержании органической фракции и концентрации биокатализатора наиболее важным параметром, влияющим на эффективность БДС, по-видимому, является дезактивация биокатализатора, которая контролируется сродством биодесульфурирующих ферментов к различным сероорганическим соединениям. Таким образом, эффективность десульфуризации снижалась с увеличением начальной концентрации дибензотиофена и обратно пропорциональна увеличению числа атомов углерода в алкильных замещающих группах.

В последние годы были достигнуты важные успехи в выяснении механизмов биодесульфуризации ⁸; некоторые из наиболее значительных связаны с ролью флавинредуктазы (DszD) в энзимологии десульфуризации и с использованием новых инструментов, которые позволяют улучшать фермент с помощью манипуляции ДНК, чтобы влиять как на скорость, так и на диапазон субстрата Dsz. Кроме того, начало появляться более четкое понимание уникального этапа десульфиназы в этом пути.

Как известно, прямое сжигание топлива приводит к образованию оксидов серы, которые являются основным источником кислотных дождей, поэтому большинство стран мира регулируют его выбросы в окружающую среду; в последние годы было разработано несколько процессов для десульфуризации сырой нефти и дистиллятов. Благодаря своей специфике БДС является интересной альтернативой для преобразования и модернизации очищенных продуктов, выступая в качестве дополнения к традиционным процессам переработки. В работе ⁹ представлены результаты коллектива Ecopetrol – Instituto Colombiano del Petroleo (ICP) по разработке процесса биодесульфуризации, основанного на активности местного штамма *Gordona rubropertinctus* ICP172. Представлены технические усовершенствования по выделению и характеристике десульфурирующих микроорганизмов, потенциал разработки новых биокатализаторов с помощью методов направленной эволюции, а также опыт, достигнутый при производстве биокатализатора в крупномасштабных процессах ферментации. Также в работе приведены результаты реакций биодесульфуризации в обычных реакторах и в новом прототипе мембранного биореактора.

В работе ¹⁰ исследовался метаболизм серы в бактериях, биодесульфурирующих топливо, и лежащие в его основе физиологические процессы. Авторы провели сравнительную протеомику и нецелевую метаболомику в культурах эталонного штамма биодесульфуризации *Rhodococcus qingshengii* IGTS8, выращенных либо на неорганическом сульфате, либо на дизельном сероорганическом соединении дибензотиофен в качестве единственного источника серы. Дибензотиофен значительно изменил биосинтез многих белков и метаболитов метаболизма серы в зависимости от фазы роста, что позволило реконструировать первую экспериментальную модель метаболизма серы в бактериях, биодесульфурирующих топливо. Все ключевые пути, связанные с ассимиляционным метаболизмом серы, были представлены в протеоме серы, включая поглощение источников серы, получение серы и ассимиляционное восстановление сульфата, в дополнение к биосинтезу ключевых серосодержащих метаболитов, таких как S-аденозилметионин, кофермент А, биотин, тиамин, молибденовый кофактор, микотиол и эрготионеин (низкомолекулярные тиолы). Пятьдесят два белка показали значительно различную распространенность в течение по крайней мере одной фазы роста. Шестнадцать белков были обнаружены уникально, и 47 белков были значительно более распространены в культуре дибензотиофена в течение по крайней мере одной фазы

роста. Культура, содержащая дибензотиофен без сульфата, отреагировала на сульфатное голодание, ограничив ассимиляцию серы, обеспечив сохранение серы и поддерживая окислительно-восстановительный гомеостаз. Биодесульфуризация запустила альтернативные пути для ассимиляции серы, отличные от тех, которые действуют в культуре неорганического сульфата. Перепрограммирование метаболизма серы и метаболические переключения в культуре дибензотиофена проявились в ограничении восстановления сульфита и биосинтеза цистеина, при этом усиливая выработку метионина через кобаламин-независимый путь, а также биосинтез окислительно-восстановительных буферов микотиола и эрготионеина. Данные результаты подчеркивают ключевую роль метаболизма серы в формировании фенотипа биодесульфуризации и выделяют потенциальные цели для улучшения каталитической активности биодесульфуризации с помощью метаболической инженерии.

В течение десятилетий предпринимались попытки внедрить БДС в промышленность, но трудности в получении удовлетворительных результатов заставили исследователей искать новые знания об этом биопроцессе. Необходимость дополнительных исследований, касающихся внедрения этого процесса в промышленных масштабах, очевидна, поскольку данная биотехнология является перспективной альтернативой нефтеперерабатывающим заводам в ближайшем будущем ¹¹.

Интерес вызывает исследование, которое фокусируется на использовании новой бактерии *Staphylococcus* sp. шт. S3/с для эффективного удаления модельного соединения дибензотиофена из модельной нефти, а также его природных производных в прямогонном газойле и гидродесульфуризованном дизельном топливе ¹². Использование ферментов этой бактерии показало окисление дибензотиофена в почти неводных условиях.

В работе ¹³ многие типы микроорганизмов, такие как *Ralstonia eutropha*, *Rhodococcus erythropolis*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, были применены к сернистой тяжелой сырой нефти (содержание серы 4.4%). Также была исследована колония, выделенная из сырой нефти и масляного концентрата путем подачи в нее РТСС 106. Были значительно оценены различные официальные и известные среды, такие как (РТСС 2, РТСС 105, РТСС 106 (9К), РТСС 116, РТСС 123, РТСС 132), среда МГ без серы, среда с базальными солями и минеральные соли. Было обнаружено, что *Rhodococcus erythropolis* и *Acidithiobacillus ferrooxidans* из микроорганизмов и SFM и среда РТСС 105 были выбраны как наиболее высокоэффективные де-

сульфуризаторы сырой нефти, равные 47 и 19.74 % соответственно. Биореакции зависят от обработанной жидкости, нацеленной на сернистые соединения, и типа биоочистителей, являются ли микроорганизмы септическими, полусептическими или асептическими. Оптимальные условия работы были разработаны с использованием метода Definitive, такого как скорость смешивания, температура, доза поверхностно-активного вещества, OWR, кислотность. Оптимальная эффективность, полученная здесь, лучше, чем предыдущие усилия, даже несмотря на то, что она была достигнута с помощью биоинженерии. Биодесализация была одновременным процессом с БДС.

В исследовании ¹⁴ изучена биодесульфуризация смеси дибензотиофена, 4-гексилдибензотиофена, 4,6-дибутилдибензотиофена и различных сероорганических соединений в легком газойле (LGO). Эксперимент проводился путем обработки 1 мл ароматических сероорганических соединений 100 мг/л в тетрадекане или 1 мл LGO с 5 мл минеральных солей в среде без серы, инкубированной при 27 °С в течение 5 дней со встряхиванием при 273 об/мин. Анализы газовой хроматографии показали, что растущие клетки *Sphingomonas subarctica* T7b десульфуривали и преобразовали 88.29% дибензотиофена в 2-гидроксифенил в качестве метаболита, в то время как смесь дибензотиофена и 4,6-дибутилдибензотиофена десульфуривалась на 86.40 и 7.00 %, соответственно. Кроме того, указанная смесь имела процент десульфуризации 84.40, 41.00 и 6.66%, соответственно после пяти дней инкубации. Было замечено, что соединения десульфуривают немного лучше по отдельности по сравнению с тем, когда они смешаны с другими ароматическими соединениями серы.

Было обнаружено ¹⁵, что несколько микроорганизмов десульфуривают дибензотиофен, образуя соединение без серы – 2-гидроксифенил. Они являются многообещающими биокатализаторами в микробной десульфуризации нефти, поскольку без ассимиляции содержания углерода они удаляют только серу из гетероциклических соединений, которая устойчива к обычной химической десульфуризации. В настоящее время проводятся как энзимологические, так и молекулярно-генетические исследования с целью получения улучшенной десульфуризационной активности организмов. Были идентифицированы гены, участвующие в сероспецифической десульфуризации дибензотиофена, и исследованы соответствующие ферменты. С практической точки зрения доказано, что микробная десульфуризация протекает в присутствии высоких концентраций углеводородов, и более сложные аналоги дибензотиофена также десульфуриваются микроорганизмами.

Полиароматические серные гетероциклы, которые присутствуют в сырой нефти, требуют эффективного метода восстановления для достижения значительных уровней десульфуризации¹⁶. В этой статье проводится обзор процессов БДС для удаления неподатливых тиофеновых компонентов из сернистой сырой нефти, охватывающий цель большинства исследований, касающихся десульфуризирующих бактерий, которые обеспечивают глубокую десульфуризацию сероорганических соединений, сохраняя калорийность топлива.

В работе¹⁷ генетически модифицированный микроорганизм *Pseudomonas putida* СЕСТ 5279 используется в качестве десульфуризирующего биокатализатора. Этот микроорганизм обладает способностью осуществлять метаболический путь 4S из *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 для десульфуризации дибензотиофена в качестве модельного соединения. Было обнаружено, что 50% смесь биомассы из клеток в возрасте 5 и 23 ч имеет лучшие показатели БДС, чем клетки в возрасте 9 ч.

Показано, что бактерии *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 удаляют серу из наиболее химически стойких сероорганических соединений с помощью набора реакций, выполняемых четырьмя ферментами (DszA-D)¹⁸.

Авторы исследовали механизм реакции фермента DszB, методами квантовой механики/молекулярной механики и определили требования для обеспечения эффективного катализа¹⁸.

Штамм *Rhodococcus sp.* IGTS8 обладает способностью преобразовывать дибензотиофен в 2-

гидроксифенил с высвобождением неорганической серы¹⁹. Превращение катализируется мультиферментным путем, состоящим из двух монооксигеназ и десульфиназы. Конечная реакция, катализируемая десульфиназой, по-видимому, является этапом, ограничивающим скорость в пути. Каждый из ферментов был очищен до гомогенности, и их кинетические и физические свойства изучены. Ни одна из монооксигеназ не имеет прочно связанного кофактора, и каждая требует для своей активности оксидоредуктазу NADH-FMN. Оксидоредуктаза NADH-FMN была выделена из *Rhodococcus* и представляет собой белок с молекулярной массой около 25 000 без очевидной гомологии последовательности с любым другим белком в базах данных. Авторы этой работы описывают уникальную систему получения серы, которую *Rhodococcus* использует для получения серы из очень стабильных гетероциклических молекул.

В наших работах²⁰⁻²³ исследованы возможности и условия использования микроорганизмов в процессе биоремедиации загрязненных почв нефтяного месторождения Бинагади на Апшеронском полуострове. Полученные данные свидетельствуют о том, что микробиологические процессы способствуют ароматизации и депарафинизации компонентов исследованной нефти²⁴⁻²⁶. Также было установлено, что под влиянием микробиологических процессов возрастает степень окисленности нефти за счет увеличения содержания карбонилсодержащих соединений²⁷⁻²⁹.

Литература

1. Mamuad R.Y., Choi A.E. Biodesulfurization Processes for the Removal of Sulfur from Diesel Oil: A Perspective Report // *Energies*. – 2023. – V.16, №6. – Pp.2738-2746.
2. Al-Khazaali W.M., Ataei S.A., Khesareh S. Biodesulfurization of Fossil Fuels: Analysis and Prospective // *F1000Res*. – 2023. – V.12. – Pp.1116-1123.
3. Esmail B., Adibali Y., Norhaim A., Ganapathy B. Biodesulfurization of Sour Crude Oil // *Modern Applied Science*. – 2017. – V.11, №9. – Pp.104-111.
4. Silva T.P., Paixao S.M., Alves L. A new impetus for biodesulfurization: bypassing sulfate inhibition in biocatalyst production // *Green Chemistry*. – 2023. – V.25, №16. – Pp.6416-6431.
5. Kilbane J. Biodesulfurization - how to make it work // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2017. – V.42. – Pp.1-9.
6. Silva T., Paixao S., Tavares J., Paradela F. Streamlining the biodesulfurization process: development of an integrated continuous system prototype using *Gordonia alkanivorans* strain 1B // *RSC Advances*. – 2024. – V.14, №1. – Pp.725-742.
7. Prasoulas G., Dimos K., Glekas P., Kalanizi S. Biodesulfurization of Dibenzothiophene and Its Alkylated Derivatives in a Two-Phase Bubble Column

References

1. Mamuad R.Y., Choi A.E. [Biodesulfurization Processes for the Removal of Sulfur from Diesel Oil: A Perspective Report]. *Energies*, 2023, vol.16, no.6, pp.2738-2746.
2. Al-Khazaali W.M., Ataei S.A., Khesareh S. [Biodesulfurization of Fossil Fuels: Analysis and Prospective]. *F1000Res*, 2023, vol.12, pp.1116-1123.
3. Esmail B., Adibali Y., Norhaim A., Ganapathy B. [Biodesulfurization of Sour Crude Oil]. *Modern Applied Science*, 2017, vol.11, no.9, pp.104-111.
4. Silva T.P., Paixao S.M., Alves L. [A new impetus for biodesulfurization: bypassing sulfate inhibition in biocatalyst production]. *Green Chemistry*, 2023, vol.25, no.16, pp.6416-6431.
5. Kilbane J. [Biodesulfurization – how to make it work]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, vol.42, pp.1-9.
6. Silva T., Paixao S., Tavares J., Paradela F. [Streamlining the biodesulfurization process: development of an integrated continuous system prototype using *Gordonia alkanivorans* strain 1B]. *RSC Advances*, 2024, vol.14, no.1, pp.725-742.
7. Prasoulas G., Dimos K., Glekas P., Kalanizi S. [Biodesulfurization of Dibenzothiophene and Its Alkylated Derivatives in a Two-Phase Bubble Column

- Bioreactor by Resting Cells of *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 // *Processes*.– 2021.– V.9, №11.– Pp.2064-2069.
8. Gray K.A., Mrachko G.T., Squir Ch.H. Biodesulfurization of fossil fuels // *Current Opinion in Microbiology*.– 2003.– V.6, №3.– Pp.229-235.
9. Acero J., Berdugo C., Mogollon L. Biodesulfurization process evaluation with A *Gordona rubropertinctus* Strain // *Ciencia, Tecnologia y Futura*.– 2003.– V.2, №4.– Pp.41-52.
10. Hirschler A., Carapito Ch., Maurer L., Zumsteg J. Biodesulfurization Induces Reprogramming of Sulfur Metabolism in *Rhodococcus qingshengii* IGTS8: Proteomics and Untargeted Metabolomics // *Microbiology Spectrum*.– 2021.– V.9, №2.– Pp.314-319.
11. Boniek D., Figueiredo D., Batista A., Resende M.A. Biodesulfurization – a mini-review about the immediate search for the future technology // *Clean Technologies and Environmental Policy*.– 2014.– V.17.– Pp.29-37.
12. Goindi H.K., Adhikari D.K., Jaiswal Y.K. Biodesulfurization of fossil fuels: Diesel desulfurization by cells and enzymes of *Staphylococcus* sp. strain S3/c // LAP Lambert Academic Publishing.– 2012.– 216 p.
13. Al-Khazaali W.M., Seyed A. Optimization of Biodesulfurization of sour heavy crude oil // *PLoS ONE*.– 2023.– V.18, №4.– Pp.283-285.
14. Gunam B.W., Sone T., Asano K. Biodesulfurization of the mixture of dibenzothiophene and its alkylated derivatives by *Sphingomonas subarctica* T7b // *Indonesian Journal of Biotechnology*.– 2021.– V.26, №3.– Pp.1-12.
15. Ohshiro T., Izumi Y. Microbial Desulfurization of Organic Sulfur Compounds in Petroleum // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*.– 1999.– V.63, №1.– Pp.1-9.
16. Alkhalili E., Adibah Y., Norahim I., Ganapathy B. Biodesulfurization of Sour Crude Oil // *Modern Applied Science*.– 2017.– V.11, №9.– Pp.104-113.
17. Calzada J., Heras S., Alcon A., Santosa V.E. Biodesulfurization of Dibenzothiophene (DBT) Using *Pseudomonas putida* CECT 5279: A Biocatalyst Formulation Comparison // *Energy Fuels*.– 2009.– V.23, №11.– Pp.5491-5495.
18. Sousa J., Neyes R., Ramos M., Fernandes P.A. Reaction Mechanism and Determinants for Efficient Catalysis by DszB, a Key Enzyme for Crude Oil Bio-desulfurization // *ACS Catal*.– 2020.– V.10, №16.– Pp.9545-9554.
19. Gray K., Pogrebinsky O.S., Mrachko G., Monticello D. Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels // *Nature Biotechnology*.– 1996.– V.14.– Pp.1705-1709.
20. Babayev E.R. Microbiological destruction of oil in the soils of the Apsheron Peninsula // *Territory of Oil and Gas*.– 2017.– №11.– Pp.64-76.
21. Mamedova P.Sh., Babayev E.R., Sultanova S.A., Kahramanova K.R., Yagubova A.V. Evaluation of microorganism numbers in samples of petroleum contaminated soils from territories of Apsheron region // *Ecoenergetics*.– 2007.– №2.– Pp.32-33.
22. Mamedova P.Sh., Kahramanova K.R., Babayev E.R., Aliyeva H.Sh. Isolation of active hydrocarbon-oxidizing bacteria from oil-contaminated soils of the Surakhani field // *Azerbaijan Chemical Journal*.– 2008.– №3.– Pp.59-62.
23. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Mamedova P.Sh. Analysis of the activity of individual strains-Bioreactor by Resting Cells of *Rhodococcus erythropolis* IGTS8]. *Processes*, 2021, vol.9, no.11, pp.2064-2069.
8. Gray K.A., Mrachko G.T., Squir Ch.H. [Biodesulfurization of fossil fuels]. *Current Opinion in Microbiology*, 2003, vol.6, no.3, pp.229-235.
9. Acero J., Berdugo C., Mogollon L. [Biodesulfurization process evaluation with A *Gordona rubropertinctus* Strain]. *Ciencia, Tecnologia y Futura*, 2003, vol.2, no.4, pp.41-52.
10. Hirschler A., Carapito Ch., Maurer L., Zumsteg J. [Biodesulfurization Induces Reprogramming of Sulfur Metabolism in *Rhodococcus qingshengii* IGTS8: Proteomics and Untargeted Metabolomics]. *Microbiology Spectrum*, 2021, vol.9, no.2, pp.314-319.
11. Boniek D., Figueiredo D., Batista A., Resende M.A. [Biodesulfurization – a mini-review about the immediate search for the future technology]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, vol.17, pp.29-37.
12. Goindi H.K., Adhikari D.K., Jaiswal Y.K. [Biodesulfurization of fossil fuels: Diesel desulfurization by cells and enzymes of *Staphylococcus* sp. strain S3/c]. LAP Lambert Academic Publishing, 2012, 216 p.
13. Al-Khazaali W.M., Seyed A. [Optimization of Biodesulfurization of sour heavy crude oil]. *PLoS ONE*, 2023, vol.18, no.4, pp.283-285.
14. Gunam B.W., Sone T., Asano K. [Biodesulfurization of the mixture of dibenzothiophene and its alkylated derivatives by *Sphingomonas subarctica* T7b]. *Indonesian Journal of Biotechnology*, 2021, vol.26, no.3, pp.1-12.
15. Ohshiro T., Izumi Y. [Microbial Desulfurization of Organic Sulfur Compounds in Petroleum]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 1999, vol.63, no.1, pp.1-9.
16. Alkhalili E., Adibah Y., Norahim I., Ganapathy B. [Biodesulfurization of Sour Crude Oil]. *Modern Applied Science*, 2017, vol.11, no.9, pp.104-113.
17. Calzada J., Heras S., Alcon A., Santosa V.E. [Biodesulfurization of Dibenzothiophene (DBT) Using *Pseudomonas putida* CECT 5279: A Biocatalyst Formulation Comparison]. *Energy Fuels*, 2009, vol.23, no.11, pp.5491-5495.
18. Sousa J., Neyes R., Ramos M., Fernandes P.A. [Reaction Mechanism and Determinants for Efficient Catalysis by DszB, a Key Enzyme for Crude Oil Bio-desulfurization]. *ACS Catal*, 2020, vol.10, no.16, pp.9545-9554.
19. Gray K., Pogrebinsky O.S., Mrachko G., Monticello D. [Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels]. *Nature Biotechnology*, 1996, vol.14, pp.1705-1709.
20. Babayev E.R. [Microbiological destruction of oil in the soils of the Apsheron Peninsula]. *Territory of Oil and Gas*, 2017, no. 11, pp.64-76.
21. Mamedova P.Sh., Babayev E.R., Sultanova S.A., Kahramanova K.R., Yagubova A.V. [Evaluation of microorganism numbers in samples of petroleum contaminated soils from territories of Apsheron region]. *Ecoenergetics*, 2007, no. 2, pp.32-33.
22. Mamedova P.Sh., Kahramanova K.R., Babayev E.R., Aliyeva H.Sh. [Isolation of active hydrocarbon-oxidizing bacteria from oil-contaminated soils of the Surakhani field]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2008, no. 3, pp.59-62.
23. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Mamedova P.Sh. [Analysis of the activity of individual strains-

- destructors of oil products and their associations for cleaning oil-contaminated soils // *Processes of petrochemistry and oil refining*. – 2008. – №3-4 (35-36). – Pp.229-231.
24. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Kulieva D.M. Selection of optimal nutrient media and cultivation conditions for active growth of microorganisms-destructors of oil // *Processes of petrochemistry and oil refining*. – 2008. – №3-4(35-36). – Pp.177-181.
 25. Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э., Мамедова П.Ш., Кулиева Д.М., Велиева Ф.М. Оптимизация состава питательных сред для нефтеокисляющих дрожжевых культур рода *Candida* // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2010. – №11. – С.46-51.
 26. Babayev E.R., Mushtagova F.G. Application of microorganisms in the process of bioremediation // *Oil and Gas Chemistry*. – 2024. – №3-4. – Pp.49-55.
 27. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Алиева К.И., Поletaева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю. Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения // *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. – 2016. – №3. – С.24-28.
 28. Babayev E.R. Aminomethyl derivatives of 2, 4-di- α -methylbenzylphenol as multifunctional additives for lubricating oils // *Petroleum Chemistry*. – 2006. – V.46, №3. – Pp.206-208.
 29. Бабаев Э.Р., Алиев Ф.Ю., Мовсумзаде Э.М., Поletaева О.Ю., Азизов С.М., Мамедова П.Ш. Исследование ряда органических дисульфидов в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам // *Территория Нефтегаз*. – 2019. – №1-2. – С.74-79.
 24. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Kulieva D.M. [Selection of optimal nutrient media and cultivation conditions for active growth of microorganisms-destructors of oil]. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2008, no.3-4 (35-36), pp.177-181.
 25. Babayev E.R., Movsumzade M.E., Mamedova P.Sh., Kulieva D.M., Velieva F.M. *Optimizatsiya sostava pitatel'nykh sred dlya nefteokislyayushchikh drozhev ykh kul'tur roda Candida* [Optimization of the composition of nutrient media for oil-oxidizing yeast cultures of the genus *Candida*]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2010, no.11, pp.46-51.
 26. Babayev E.R., Mushtagova F.G. [Application of microorganisms in the process of bioremediation]. *Oil and Gas Chemistry*, 2024, no.3-4, pp.49-55.
 27. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Aliyeva K.I., Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu. Biopovrezhdeniye smazochnykh masel v usloviyakh khraneniya [Biodeterioration of lubricating oils under storage conditions]. *Transport i khraneniye nefteproduktov i uglevodorodnogo syr'ya* [Transport and storage of petroleum products and hydrocarbon raw materials], 2016, no.3, pp.24-28.
 28. Babayev E.R. [Aminomethyl derivatives of 2, 4-di- α -methylbenzylphenol as multifunctional additives for lubricating oils]. *Petroleum Chemistry*, 2006, vol.46, no.3, pp.206-208.
 29. Babayev E.R., Aliyev F.Yu., Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Azizov S.M., Mamedova P.Sh. *Issledovaniye ryada organicheskikh disul'fidov v kachestve antimikrobnnykh prisadok k smazochnym maslam* [Study of a number of organic disulfides as antimicrobial additives to lubricating oils]. *Territoriya Neftegaz* [Territory of Oil and Gas], 2019, no.1-2, pp.74-79.