文章编号：1000-4092（2021）04-702-06

稠油油藏Pickering微乳液黏土防膨机理实验探究*

郭明哲，刘慧卿，东晓虎

（石油工程教育部重点实验室（中国石油大学（北京）），北京 102249）

摘要：针对水敏性稠油油藏，抑制黏土膨胀是有效进行热采的前提，然而注蒸汽后黏土防膨机理尚不十分明确，因此提出用Pickering微乳液抑制黏土膨胀的方案，通过Fick定律与Langmuir吸附理论相结合，对Pickering微乳液黏土防膨机理进行量化分析。用疏水纳米SiO_2与月桂基三甲基溴化铵（DTAB）复配形成Pickering微乳液，通过测定微乳液的表面张力和对膨润土的防膨率，对SiO_2和DTAB的配比及微乳液的加量进行了优选，并按最佳配方进行微乳液驱。机理量化分析结果表明采用表面吸附进行黏土防膨是可行的。纳米SiO_2与DTAB质量比为1∶2、微乳液加量为0.6%时的防膨效果最好。填砂管驱油实验中，微乳液最佳的注入量为0.2 PV。随着Pickering微乳液注入量的增加，防膨效果增强，但后续水驱出口含水率上升速度也随之加快。对于渗透率较高的稠油油藏抑制黏土膨胀应适当。图9参27

关键词：稠油；黏土膨胀；Pickering微乳液；防膨率

中图分类号：TE357.46：TE311 **文献标识码：**A **DOI：**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.04.022

对于稠油油藏开发的难度一直以其自身流体物性差为主，但是随着热采技术的成熟这一问题逐渐变小，随之储层物性对于开发的挑战日益突出[1]。高黏土含量的稠油油藏水和蒸汽注入引起的黏土水化膨胀，将会再一次限制原油在孔隙中流动，因此抑制黏土膨胀是有效进行稠油开发的前提[2]。从以往黏土膨胀机理来看，可将黏土水化过程分为表面水化和渗透水化。表面水化主要是在黏土表面形成一层水膜，而渗透水化则是水分子进入黏土层间使其体积变大，因此渗透水化是造成储层孔隙度变化的主因[3]。从控制这种伤害方法的角度大体上可分为两类：（1）清除，主要通过酸化等方法清除黏土矿物，虽然有效但易出现二次污染[4-6]。（2）隔离，通过注入某种化学剂以离子交换和静电作用等方式来阻隔或降低水分子进入黏土颗粒内部，从而避免晶间距离增大[7-9]。目前，大多数黏土防膨剂可分为盐类、阳离子类及聚合物类等，其防膨机理大致为浓度差和改变黏土表面电性来减少吸水，但是有效期短或会使地层表面转变成亲油性，降低油气相的渗透率[10-11]。纳米液防止稠油中沥青分子间再次交接的研究为稠油油藏水驱或蒸汽开发的接替技术提供了新的研发方向[12-13]。在纳米降压增注技术研究中对于疏水纳米二氧化硅黏土防膨效果和机理已有报道[14]，这也扩展了纳米液在稠油油藏开发中机理的认识。

总体来看，在稠油油藏中，黏土防膨技术的研发需要对黏土水化膨胀机理有一定的认识，另外疏水纳米SiO_2无法在水中形成分散液，导致其不能进入水敏部位。因此，针对黏土膨胀行为和抑制黏土膨胀过程的量化描述不明确以及疏水纳米SiO_2的

* **收稿日期：**2020-07-05；**修回日期：**2020-08-04。

基金项目：国家科技重大专项“油砂SAGD开发物理模拟实验研究”（项目编号2016ZX05031-003-004），中国石油大学（北京）科研基金“复合气体利用提高稠油油藏采收率机理研究”（项目编号2462020YXZZ032）。

作者简介：郭明哲（1991—），男，中国石油大学（北京）油气田开发工程专业在读博士研究生（2019—），从事提高采收率及采油化学方向的研究，通讯地址：102249 北京市昌平区中国石油大学（北京）石油工程学院，E-mail：gmz_cup@126.com。

分散问题，本文提出一种Pickering微乳液防膨工艺，并对黏土膨胀行为和Pickering微乳液防膨机理进行了量化解释。

1　技术思路与机理分析

1.1　技术思路

在黏土含量较高的稠油储层开发中，黏土水化膨胀是比较普遍和棘手的问题。由于注水或注蒸汽引入外来水，导致黏土水化膨胀，从而造成孔隙堵塞，降低有效渗透率，压差不断上升，继而产液量下降。在未改变工艺措施的前提下继续开发，将难以实现稳产和高产。针对此类油藏提出新的技术思路：用Pickering微乳液来抑制黏土膨胀，在注水开发过程中避免或减少储层伤害；当开发效果开始变差时，注入Pickering微乳液段塞，然后继续水驱或蒸汽驱。

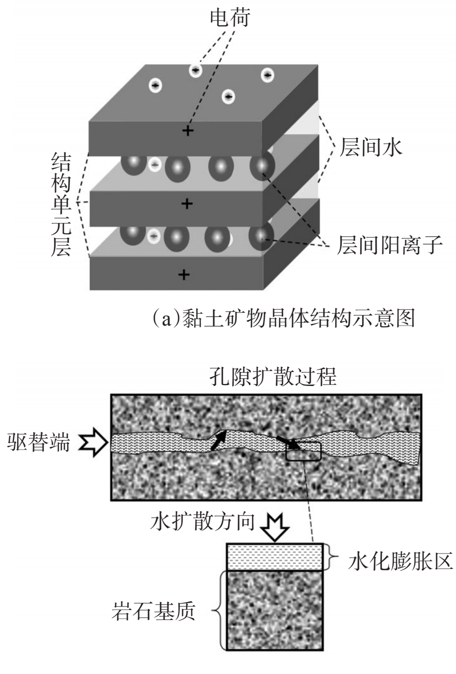
1.2　机理分析

1.2.1　黏土水化膨胀机理

在含黏土稠油油藏中，热采储层损害最主要的原因即黏土的水化膨胀。通常情况下，温度高于200 ℃时储层矿物会发生转化，非膨胀黏土会向膨胀性黏土转化，因此热采过程使得储层损害加剧[15]。与传统黏土水化膨胀不同的是在热水或蒸汽驱过程中会引入大量的热。在高温条件下，由于布朗运动，水分子渗入黏土晶层的能力大大增强（见图1）。另外，随着地层流体采出储层压力逐渐下降，也为黏土膨胀提供有力条件[16-17]。从微观力学角度分析，在高温高压条件下，水进入黏土内部后，黏土颗粒间的黏结力主要有颗粒间的引力、毛细管力、表面张力及水的压力[18]，计算式见式(1)。

$$F_c=F_g+\pi R^2 p_c + 2\pi r\sigma + \pi r^2 p \tag{1}$$

其中，F_c—黏结力；F_g—引力；R—水珠凹面半径；p_c—毛管力；r—毛管半径；σ—表面张力；p—水的压力。由式(1)可知，黏土吸水后膨胀，毛细管半径减小，颗粒间距变大引力减小，随着吸水量增加表面张力及毛管力都相应减小，导致黏土颗粒间的黏结力减少，这就是黏土膨胀后有可能发生剥落的原因。



(a)黏土矿物晶体结构示意图

(b)水化膨胀示意图

图1　黏土水化示意图

1.2.2　抑制黏土膨胀机理

流体与固体接触时，在紧贴固体表面附近有一层流膜层，因此这一步的传递速率主要取决于吸附质在这一层流膜层的传递速率[19]。Pickering微乳液抑制黏土膨胀的主要机理为减少外来水与黏土接触频率。假设地层黏土内初始含水为0，则水被黏土吸收过程可由Fick扩散方程表示[20]。

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, t\geqslant 0, x>0 \tag{2}$$

边界条件为：

$$\begin{cases} c=0, t=0 \\ c=0, x=+\infty \end{cases}$$

当x=0时，由液膜传质速率方程可以得到水在黏土表面扩散至内部的速率即吸水速率$\dot{S}$。

$$\dot{S}=-D\frac{\partial c}{\partial x}=k_L[(1-\theta)c_1-c] \tag{3}$$

其中，t—扩散时间；x—扩散距离；D—扩散系数；k_L—膜传质系数；c_1—孔隙内水的浓度；c—黏土内水的浓度；θ—表面覆盖度。

通过拉普拉斯变换得到$\dot{S}$的表达式[21]：

$$\dot{S}=(1-\theta)c_1 k_L \mathrm{e}^{\frac{{k_L}^2}{D}t}\mathrm{erfc}[\sqrt{\frac{{k_L}^2}{D}t}] \tag{4}$$

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{bc_s}{1+bc_s} \tag{5}$$

其中，Γ—吸附量；Γ_∞—饱和吸附量；b—吸附系数；c_s—化学剂中溶质的浓度。

根据文献[22]，黏土吸水膨胀导致储层物性的变化可由孔隙度变化率来表达：

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = \lambda \dot{S} \tag{6}$$

其中，ϕ—孔隙度；λ—黏土的膨胀系数。

综合式(4)与式(6)可见，黏土的吸水速率受外部液体性质的影响较大，也表明抑制黏土膨胀方法的机理即屏蔽水。假设扩散系数与传质系数为常数时，当抑制剂表面覆盖度θ变大，则空白覆盖1–θ变小，同样黏土吸进去的水也随之变少，那就意味着黏土膨胀体积变小，从而达到稳定黏土的目的。根据式(4)和式(5)可知，通过屏蔽水的方式来抑制黏土膨胀是可行的，只需使得黏土表面形成一层表面膜即可，这将取决于注入化学剂的吸附能力(见图2)。由图1可知黏土表面带负电荷，为了增加吸附量应选择阳离子表面活性剂。

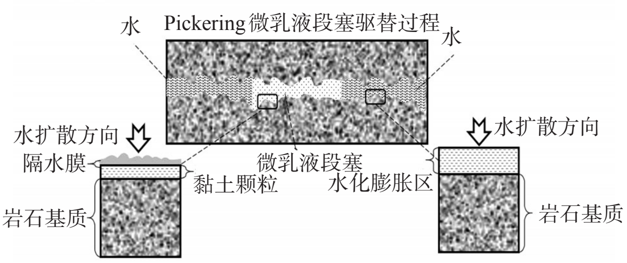


图2 抑制黏土膨胀示意图

2 实验部分

2.1 实验仪器

多功能岩心驱替装置，海安县石油科研仪器厂；ZL3000型全自动表面张力仪，淄博市海诺仪器厂；KLN101运动黏度自动测定仪，淄博库伦分析仪有限公司；ZNN-D6型六速旋转黏度仪，青岛宏祥石油机械制造有限公司。

2.2 实验材料

一维填砂管中充填0.125～0.212 mm(120～70目)的石英砂；实验用模拟地层油为辽河脱气原油，使用前经过油水分离处理，在40 ℃下的黏度为2600 mPa·s，为了使其容易流动，用煤油(27.85 ℃下的黏度为2 mPa·s)稀释，在27.85 ℃下的黏度约309.4 mPa·s。实验用水根据石油天然气行业标准SY/T 5358—2010《储层敏感性流动实验评价方法》中模拟地层水的配制方法配制；以锦州天然钙基膨润土模拟地层黏土，吸水率170%～240%，膨胀倍数10～15。根据文献[23]的方法制备Pickering微乳液；疏水气相纳米SiO_2，纯度99.8%，粒径4～70 nm，上海易恩化学技术有限公司；月桂基三甲基溴化铵(DTAB)，纯度99%，工业级，国药集团化学试剂有限公司；蒸馏水。

2.3 实验方案与步骤

2.3.1 实验方案

根据文献[24]设置储层参数孔隙度约25%，气测渗透率约0.5 μm²以制造中孔中渗储层条件，并使得黏土有足够的膨胀空间。由于黏土膨胀率较高，因此选择黏土含量为2%。(1)以ϕ 2.5 cm×30 cm的填砂管进行实验，砂土混合装填，然后进行黏土吸水膨胀效果模拟。(2)根据石油天然气行业标准SY/T 5971—2016《油气田压裂酸化及注水用黏土稳定剂性能评价方法》和国家标准GB/T 20973—2007《膨润土》测定配制的Pickering微乳液的防膨效果。(3)以不同Pickering微乳液注入量进行驱替，观察对防膨效果的影响。

2.3.2 实验步骤

(1)在进行热水驱前，对填砂管进行地层水饱和，为减小黏土速敏，以0.1 mL/min速度注入，当进出口压差稳定后，停止注入，关闭进出口阀门，使其自行渗流30 min；同样，以0.1 mL/min速度注入模拟地层油，当进出口压差稳定并且出口端含油率为100%时停止注入，静止饱和30 min使原油分布较均匀，根据记录数据求得孔隙度及渗透率等参数，为后续填砂管驱替实验提供参考依据。

(2)由于稠油流动性的限制，在70 ℃的温度下以0.1 mL/min的速度进行热水驱替实验，观察驱替过程中生产压差的变化规律，当出口含水率接近100%时停止驱替。

(3)在室温28.7 ℃、常压下，以不同的质量比混合DTAB和纳米SiO_2，加入蒸馏水，搅拌使其充分分散，制得不同浓度的Pickering微乳液，用表面张力仪测定不同浓度微乳液的表面张力。

(4)在室温、300 r/min转速下，用六速旋转黏度

仪测定不同浓度微乳液的表观黏度。将50 mL不同浓度的Pickering微乳液放入100 mL带塞量筒中，加入1 g黏土，盖上塞子不停摇晃直至液体与黏土充分混匀，静置24 h，记录膨胀体积，以同样的方法在蒸馏水和煤油中测量。根据式(7)计算防膨率[25]。

$$B = \frac{V_w - V_i}{V_w - V_o} \tag{7}$$

其中，V_w—黏土在蒸馏水中的膨胀体积；V_i—黏土在乳液中的体积；V_o—黏土在煤油中的体积。

(5)向同样黏土含量的填砂管中注入70 ℃的热水0.05 PV，然后注入不同量的Pickering微乳液，再进行热水驱，驱替速度为0.1 mL/min，观察进出口压差变化，记录出口端含水率；当出口端含水率接近100%时停止注入。

3　结果与讨论

3.1　热水驱

由于填砂管内含有一定量的黏土，因此饱和的地层水是具有一定矿化度的盐水，以防止饱和过程造成黏土水化膨胀[25]。然后再进行饱和模拟地层油，制造束缚水。在70 ℃的温度下进行热水驱实验，记录入口端和出口端压力以及流量等相关参数，当出口含水率达到99%以上时停止记录。由图3可见，高含黏土稠油储层热水驱过程分为迅速膨胀阶段、运移膨胀阶段及稳定流动阶段。在迅速膨胀阶段外来水刚开始侵入，进出口压差急速上升，显然黏土迅速吸水膨胀，孔道堵塞严重，导致压差持续上升，但是急速上升阶段持续时间相对较短，可能由于填砂体系的胶结程度不够，黏土在高压差下极易脱落，特别是在渗透率较高的情况下。当压差达到一定程度时黏土颗粒无法承受太大的压差

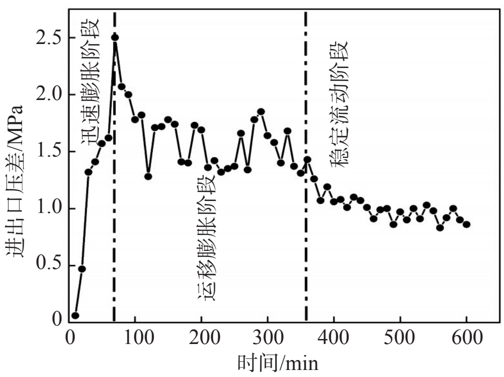


图3　热水驱过程中进出口压差随时间的变化

从而发生了位移，因此压差极度不稳定。尽管如此，压差依旧很高，说明黏土膨胀还在进行中，只不过储层孔隙捕捉固相颗粒的程度差异很大，使其呈现出波动的现象。随着时间推移，出口端采出液基本为水，压差开始下降最终稳定在1 MPa左右。这可能是运移的黏土颗粒被细小吼道所捕及，大孔道连通形成流动通道，达到稳定流动状态。

3.2　Pickering微乳液段塞驱替

3.2.1　Pickering微乳液浓度对黏土膨胀的影响

由图4可见，随着疏水纳米SiO_2的减少和DTAB的增加，微乳液的表面张力减小。这可能是由于纳米SiO_2量较多时DTAB无法完全将SiO_2分散，部分SiO_2产生沉淀，只有极少数的SiO_2起到降低表面张力的作用。随着分散程度的加深，降低表面张力的效果越来越明显。当二者(总加量0.1%)质量比达到1∶2时，随着DTAB量的增加微乳液表面张力开始增加。这可能是由于纳米颗粒与表面活性剂在水表面产生竞争吸附，导致在水表面无法出现表面活性剂的有序排列，从而导致表面张力上升[26]。就稳定黏土而言，需要稳定剂吸附到黏土表面。固体表面吸附一方面受表面力场的诱导，另一方面受吸附层分子活性的影响。低表面张力更易使固体表面亲水，从而增加活性物质与固体接触的机会。因此，在选择SiO_2和DTAB比例时应考虑表面张力的值，SiO_2和DTAB的最佳质量比为1∶2。

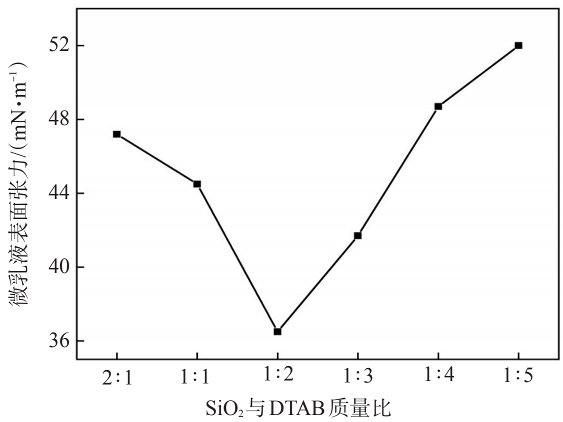


图4　SiO_2和DTAB质量比对微乳液表面张力的影响

在图5中，随着Pickering微乳液浓度(SiO_2和DTAB的总加量)的增加，黏土防膨效果越来越好，这说明Pickering微乳液具有抑制黏土膨胀的作用，并且随着浓度的增加抑制能力增强。当质量分数

超过0.6%后，防膨效果直线下降。这可能是由于随着Pickering微乳液浓度增加，Pickering微乳液的黏度开始增加，分散性能降低，使得局部膨胀可能性变大，因此Pickering微乳液防膨性能可能与Pickering微乳液的黏度有关。乳液黏度随着溶质的增加而增加，当加量在0.6%之前黏度增幅较小，大于0.6%之后乳液黏度增幅增大。在Pickering乳液分散体系中，溶质饱和吸附后会形成双层或复杂结构使得固相颗粒间形成桥连，极易发生聚集[27]，从而可能影响其在黏土表面的扩散，造成防膨效果变差。

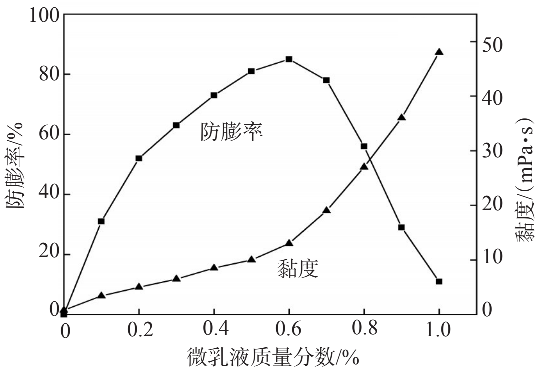


图5　Pickering微乳液浓度对防膨率的影响

3.2.2　Pickering微乳液段塞注入量对黏土膨胀的影响

当水驱出口端产液的含水率达到约90%时，开始转注0.1～0.4 PV质量分数为0.6%的微乳液体系，其中疏水纳米SiO_2与DTAB的质量比为1∶2，然后再进行后续水驱。由图6可见，初始水驱过程中，由于黏土的水化膨胀使得整个填砂管体系内非均质性加剧，因此出口含水率上升速度很快，原油采出程度较低，压力差也随着水的注入不断上升，水化程度加剧；随着微乳液段塞注入量的增加，降水幅度增加；后续水驱时，微乳液段塞注入量大的体系含水率上升加快。

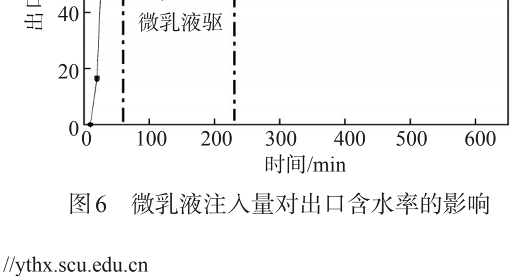


图6　微乳液注入量对出口含水率的影响

由图7可见，注入Pickering微乳液比不注微乳液的采收率平均提高近20%，微乳液段塞体积为0.2 PV时的采收率最大。由图8可见，随着Pickering微乳液注入量的增加，进出口压差不断降低，说明Pickering微乳液注入体积的增加使抑制黏土膨胀效果增强。如图6所示，当Pickering微乳液注入量超过0.2 PV后含水率上升反而加剧，说明在驱替过程中黏土水化膨胀的抑制程度是有限的。这可能是由于过分的抑制黏土膨胀导致过早的主流通道的形成，使其含水上升加快。因此，适当抑制黏土膨胀会使黏土在运移膨胀阶段堵塞由于水动力冲刷形成的大孔道，从而提高水的波及效率。

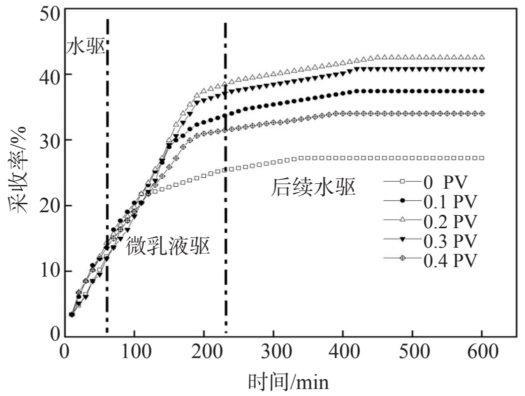


图7　微乳液注入量对采收率的影响

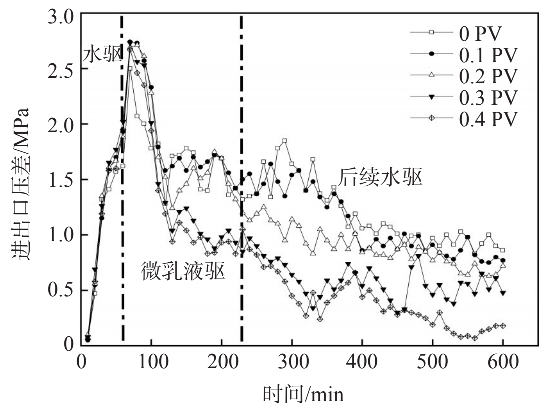


图8　微乳液注入量对进出口压差的影响

4　结论

通过抑制机理的量化分析，表明储层孔隙度变化主要通过黏土吸水膨胀引起的，而变化程度取决于吸水速率；其中，表面吸附对于抑制黏土膨胀是

可行的，并且抑制黏土膨胀可通过形成水屏障即增大抑制剂的吸附能力来实现。

疏水纳米SiO_2与DTAB配制的Pickering微乳液具有抑制黏土膨胀作用，SiO_2与DTAB最佳质量比为1∶2，微乳液适宜的加量为0.6%。在Pickering微乳液驱替中，注入量越大，降压效果越明显，抑制黏土效果越好；注入量超过0.2 PV时后续水驱含水上升较快，表明抑制黏土膨胀应该适当。

参考文献：

[1] 曹嫣镔，于田田，林吉生，等. 热复合化学方法改善极强敏感性稠油油藏开发效果机理[J]. 石油学报，2013，34(1)：128-132.

[2] 徐丕东. 水敏性稠油油藏开发技术在八面河油田的应用[J]. 石油勘探与开发，2007，34(3)：374-377.

[3] 丁锐. 地层黏土水化的总体机理和影响因素[J]. 油田化学，1998，15(2)：85-89.

[4] 王刚. 浅析低渗透油田的油层伤害机理与保护[J]. 科技与企业，2013，10(17)：129.

[5] 潘建华. 高黏土含量低渗稠油油藏综合解堵技术研究与应用[J]. 钻采工艺，2012，35(5)：97-100.

[6] ZUOJIAO Kaichao，ZHANG Zheng，LI Panjie，et al. Enhanced oil recovery and residues utilization of oil sludge through nitric acid pretreatment process[J]. J Environ Chem Eng，2019，7(3)：1-7.

[7] WILSON M J，WILSON L，PATEY I. The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones：A critical review with some new insights[J]. Clay Miner，2014，49(2)：147-164.

[8] CHEN Gang，YAN Jiao，LI Lili，et al. Preparation and performance of amine-tartaric salt as potential clay swelling inhibitor[J]. Appl Clay Sci，2017，138：12-16.

[9] MURTAZA M，KAMAL M S，HUSSAIN S M，et al. Quaternary ammonium gemini surfactants having different spacer length as clay swelling inhibitors：Mechanism and performance evaluation[J]. J Mol Liq，2020，308：1-11.

[10] 黄进军，李文飞，田月昕，等. 水基钻井液用胺类页岩抑制剂特性及作用机理[J]. 油田化学，2018，35(2)：203-208.

[11] FENG Qian，LIU Huan，PENG Zhigang，et al. Synthesis，characterization and evaluation of long-acting hyperbranched cationic polymer clay stabilizer used in water flooding[J]. Polym Test，2020，82：106-344.

[12] MOHAMMAD M A，ZAHRA F，MOHAMMAD T S，et al，Impact of amine@ZnO/CNT and fatty acid@ZnO/CNT as hydrophilic functionalized nanocomposites on reduction of heavy oil viscosity[J]. J Pet Sci Eng，2019，172：199-208.

[13] 袁士义，王强. 中国油田开发主体技术新进展与展望[J]. 石油勘探与开发，2018，45(4)：657-668.

[14] 顾春元，狄勤丰，景步宏，等. 疏水纳米SiO_2抑制黏土膨胀机理[J]. 石油学报，2012，33(6)：1028-1031.

[15] YUAN Bin，WOOD D A. Formation damage during improved oil recovery：Fundamentals and applications[M]. Netherlands：Elsevier Inc，2018：361-384.

[16] CHEN Yonggui，DONG Xinxin，ZHANG Xudong，et al. Combined thermal and saline effects on the swelling pressure of densely compacted GMZ bentonite[J]. Appl Clay Sci，2018，166：318-326.

[17] 路言秋. 稠油热采过程中黏土矿物变化特征研究：以金家油田沙一段为例[J]. 矿物学报，2016，36(3)：359-364.

[18] 毛惠，邱正松，黄维安，等. 温度和压力对黏土矿物水化膨胀特性的影响[J]. 石油钻探技术，2013，41(6)：56-61.

[19] 沈自求，徐维勤，丁洁. 相际传质(一)一个修正的表面膜更新模型[J]. 化工学报，1980，11(4)：319-332.

[20] 黄波，徐建平，蒋官澄，等. 黏土膨胀储层伤害数值模拟研究[J]. 钻井液与完井液，2018，35(4)：126-132.

[21] 丁锐，桂泰江，蒋建明，等. 应用拉普拉斯变换和留数法求解常见非稳态扩散情况下的菲克定律[J]. 数学的实践与认识，2017，47(1)：271-279.

[22] CIVAN F. Interpretation and correlations of clay swelling measurements [C]//Committees of the Society of Petroleum Engineers. Oklahoma，1999：28-31.

[23] WEI Xiaoqian，ZHANG Wanju，LAI Lu，et al. Different cationic surfactants-modified silica nanoparticles for Pickering emulsions[J]. J Mol Liq，2019，291：1-10.

[24] 于兴河. 油气储层地质学基础[M]. 北京：石油工业出版社，2009：294-324.

[25] 林西生，郑乃萱，游建昌. K^+和电解质抑制黏土水化膨胀的X射线实验研究和机理探讨[J]. 钻井液与完井液，1987，5(4)：29-35.

[26] HE Lin，LIN Feng，LI Xingang，et al. Interfacial sciences in unconventional petroleum production：From fundamentals to applications[J]. Chem Soc Rev，2015，44(15)：5446-5494.

[27] 魏思宝，李嘉诚，刘艳凤，等. 海藻酸辛酰胺协同纳米二氧化硅稳定Pickering乳液[J].精细化工，2014，31(5)：560-564.

（下转第720页。to be continued on p.720）

[9] 胡松青，张军，刘冰，等. 离子液体萃取脱硫的探索性研究[J]. 石油学报(石油加工)，2007，23(1)：100-103.

[10] ESSER J，WASSERSCHEID P，JESS A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids[J]. Green Chem，2004，6：316-322.

[11] 姚润生，李沛沛，孙磊磊，等. 氯化咪唑铁基离子液体的物化性能及脱硫机理[J]. 煤炭学报，2011，36(1)：135-139.

[12] 范洪富，李凤华，张翼，等. 离子液体用于处理油田污水的初步研究[J]. 石油炼制与化工，2010，41(6)：60-63.

[13] 郑勇，田大勇，郑永军，等. 氯铝酸型离子液体的物性研究[C]//中国化学会第30届学术年会摘要集—第一分会：表面物理化学.2016：1.

[14] CHENG Weiguo，CHEN Xi，SUN Jian，et al. SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for fixation of CO_2 with epoxides[J]. Catal Today，2013，200：117-124.

[15] LYU Renqing，QU Zhanqing，LIN Jin. Comparative study of interactions between thiophene\pyridine\benzene\heptane and 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate by density functional theory[J]. J Mol Liq，2013，180：207-214.

[16] XU Hao，HAN Zhe，ZHANG Dongju，et al. Theoretical elucidation of the dual role of[HMIM]BF_4 ionic liquid as catalyst and extractant in the oxidative desulfurization of dibenzothiophene[J]. J Mol Catal A：Chem，2015，398：297-303.

[17] MOCHIZUKI Y，SUGAWARA K. Removal of organic sulfur from hydrocarbon resources using ionic liquids[J]. Energy Fuels，2008，22(5)：3303-3307.

[18] ZHANG SHUGUANG，ZHANG Qingqin，ZHANG Conrad Z. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res，2004，43(2)：614-622.

[19] REVELLI A L，MUTELET F，JAUBERT J N. Extraction of benzene or thiophene from，*n*-heptane using ionic liquids. NMR and thermodynamic study[J]. J Phys Chemi B，2010，114(13)：4600-4608.

[20] 张婷婷. 咪唑类离子液体辅助下氧化-萃取脱硫的理论研究[D]. 北京：中国石油大学(北京)，2016：22-27.

Mechanism of Oxidative Desulfurization of Tetrahydrothiophene Catalyzed by Imidazole Ionic Liquid

CHEN Kai[1,2]，ZHANG Jianliang[1]，YANG Dewei[1]，WANG Xinwei[1]，LIN Riyi[1]

(*1. College of New Energy in China University of Petroleum Engineering，Qingdao，Shandong 266580，P R of China*；*2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory，Zhanjiang，Guangdong 52400，P R of China*)

Abstract: Ionic liquids have unique advantages as catalysts in petroleum desulfurization，especially for thiophene sulfides. In this paper，tetrahydrothiophene (THT) was selected as a model compound and hydrogen peroxide as the oxide. Using density functional theory，ionic liquid was selected as catalyst，and the catalytic mechanism in the oxidation of tetrahydrothiophene to sulfone was studied. Cationic chain length was changed，and the influence of different side chains on catalytic effect was explored. The selective complexation mode of ionic liquids with reactants and products showed that ionic liquids had stronger interaction with the oxidation product sulfone. The longer the cationic side chain，the more stable the complex structure. The charge population and the properties of Frontier Molecular Orbital of the complex showed S atom on THT had charge enrichment，while the electrons transferred from THT to the ionic liquid during the complexation process. The influence of ionic liquid on the bond energy，and charge population of the reactants was explored at molecular level. The energy barrier of the reaction process proved ionic liquid reduced the reaction energy barrier by more than 55%，and the longer cationic side chain，the more significant the effect.

Keywords: *oxidation desulphurization*；*ionic liquids*；*tetrahydrothiophene*；*density functional theory*

(上接第707页。continued from p.707)

Experiment Research on Mechanism of Anti-clay Swelling by Pickering Microemulsion in Heavy Oil Reservoir

GUO Mingzhe，LIU Huiqing，DONG Xiaohu

(*Key Laboratory of Petroleum Engineering (Ministry of Education)，China University of Petroleum (Beijing)，Beijing 102249，P R of China*)

Abstract: In view of water sensitive heavy oil reservoirs，inhibiting the expansion of clay is the premise for effective thermal recovery. However，the mechanism of anti-clay swelling is remaining unclear after steam injection. Therefore，a scheme of inhibiting clay swelling by using Pickering microemulsion was proposed. Through the combination of Fick's law and Langmuir adsorption theory，the mechanism of anti-clay swelling by Pickering microemulsion was quantitatively analyzed. The Pickering microemulsion was prepared by mixing hydrophobic nano SiO_2 with lauryl three methyl ammonium bromide (DTAB). The surface tension of the microemulsion and the anti-bentonite swelling rate were determined. Then the mass ratio of SiO_2 and DTAB，and the amount of microemulsion were optimized. Additionally，the microemulsion flooding was carried out according to the best formula. The quantitative analysis of mechanism showed that it was feasible to use surface adsorption to prevent clay swelling. The best anti-swelling effect was obtained when the mass ratio of nano SiO_2 and DTAB was 1∶2 and the dosage of microemulsion was 0.6%. The best injection volume of microemulsion was 0.2 PV in sand pack flooding experiment. With increasing injection volume of Pickering microemulsion，the anti-swelling effect was enhanced，but the rate increment of water cut in outlet during sequent water flooding was also accelerated. Therefore，clay expansion should be inhibited properly in heavy oil reservoir with high permeability.

Keywords: *heavy oil*；*clay expansion*；*Pickering microemulsion*；*anti-swelling rate*