

# 聚乙烯己内酰胺对天然气水合物失稳机制影响的分子动力学模拟

莫培焯<sup>1</sup>, 朱林勇<sup>2</sup>, 梁会永<sup>3</sup>, 李星泊<sup>1</sup>

(1. 天津商业大学 机械工程学院 天津市制冷技术重点实验室, 天津 300314; 2. 浙江宁水水务科技有限公司, 浙江 宁波 315032; 3. 大连理工大学宁波研究院, 浙江 宁波 315016)

**摘要:** 水合物堵塞是深水油气资源开发过程中面临的安全挑战。其中, 水合物的成核、团聚及其失稳过程是治理水合物堵塞的关键环节, 而目前聚乙烯己内酰胺(抑制剂)对天然气水合物失稳机制影响尚未得到明确阐释。采用分子动力学模拟(MD)和密度泛函理论(DFT)方法, 研究了聚乙烯己内酰胺存在下天然气水合物团聚体在拉伸和压缩载荷作用下的失稳过程。分析了水合物团聚体内失稳应力、杨氏模量、笼型结构体数量、水分子数量及分子间相互作用等关键参数的变化规律。结果表明, 水合物团聚体在拉伸载荷下表现为局部失稳脆断, 而在压缩载荷下则表现出应变软化及整体失稳破裂。抑制剂通过扩大氢键网络强度的差异性, 并形成排斥作用及空间位阻效应, 显著降低了水合物团聚体的力学性能和结构稳定性。具体表现为加入抑制剂后, 水合物团聚体拉伸和压缩极限失稳应力分别降低约 44.17% 和 29.62%, 同时刚度和抵抗外部载荷的能力也有所减弱。此外, 抑制剂抑制了水分子的有序排列、5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>笼型结构体的形成及水合物笼的重组行为, 使水合物团聚体在外部载荷作用下更易发生结构变形和失稳破裂。

**关键词:** 天然气水合物; 失稳应力; 抑制剂; 分子动力学

**中图分类号:** TE832 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-2547(2026)06-137-08

## Molecular dynamics simulation of effect of polyvinyl caprolactam on instability mechanism of natural gas hydrates

MO Peizhuo<sup>1</sup>, ZHU Linyong<sup>2</sup>, LIANG Huiyong<sup>3</sup>, LI Xingbo<sup>1</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Refrigeration Technology, College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300314, China; 2. Zhejiang Ningshui Water Technology Co., Ltd., Ningbo 315032, Zhejiang, China; 3. Ningbo Research Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315016, Zhejiang, China)

**Abstract:** Hydrate plugging is a major safety challenge in the development of deepwater oil and gas resources. Among them, the nucleation, agglomeration and instability of hydrates are the key processes in mitigating hydrate plugging. However, the effect of polyvinyl caprolactam (inhibitor) on the instability mechanism of natural gas hydrates has not yet been clearly elucidated. Molecular dynamics (MD) simulations and density functional theory (DFT) calculations were employed to investigate the instability process of natural gas hydrate aggregates under tensile and compressive loads in the presence of polyvinyl caprolactam. Key parameters within the aggregates, including instability stress, Young's modulus, the number of cage structures, the number of water molecules and intermolecular interactions, were analyzed. The results indicate that the hydrate aggregates exhibit local unstable brittle fracture under tensile load, whereas under compressive load they display strain softening and overall unstable failure. The inhibitor significantly reduces the mechanical properties and structural stability of hydrate aggregates by enlarging the strength difference within the hydrogen bond network, generating repulsive interactions and exerting steric hindrance effects. Specifically, after adding the inhibitor, the tensile and compressive ultimate instability stresses of the hydrate aggregates decrease by approximately 44.17% and 29.62%, respectively, while their stiffness and resistance to external loads are also reduced. In addition, the inhibitor suppresses the ordered arrangement of

收稿日期: 2025-04-02; 修回日期: 2025-04-18。

基金项目: 国家自然科学基金(52106106); 宁波市“科创甬江 2035”重大应用示范计划项目(2024Z015)。

第一作者: 莫培焯(2000—), 硕士研究生, 研究方向为深海油气管道流动安全保障, E-mail: 791364821@qq.com。

通信作者: 李星泊(1988—), 博士, 讲师, 研究方向为多孔介质传热传质, E-mail: lixb1988@tjcu.edu.cn。

water molecules, the formation of  $5^{12}6^2$ -type cage structures and the recombination of hydrate cages, thereby making the aggregates more prone to structural deformation and instability failure under external load.

**Keywords:** natural gas hydrates; instability stress; inhibitor; molecular dynamics

天然气水合物是在低温高压条件下,由天然气(主要为甲烷)与水分子接触结合形成的一种结晶状固体化合物<sup>[1]</sup>。在深水油气开采作业中,管道内的低温高压环境为水合物的迅速形成提供了理想的外部条件。水合物在管道内形成后,如不及时发现并清理,可能导致流道受限、管道堵塞以及设备损坏等安全问题<sup>[2]</sup>。目前主要采用热力学与动力学两种方法来控制水合物<sup>[3]</sup>。热力学控制通过改变水合物形成所需的外部条件(温度和压力),从而有效阻止其形成,常用方法是注入热力学抑制剂。然而,这类控制方法成本较高,需要注入大量抑制剂才能确保其有效发挥作用<sup>[4]</sup>。相比之下,动力学控制因成本较低、效果显著等优点而受到广泛关注和应用<sup>[5]</sup>。与热力学控制不同,动力学控制是通过抑制剂分子吸附在水合物晶体表面,占据其成核位点,阻碍水分子形成有序的氢键网络结构,从而有效抑制水合物的形成<sup>[6]</sup>。常用的方法是注入动力学抑制剂<sup>[7]</sup>,如聚乙烯己内酰胺(PVCAp)。然而,此类抑制剂易受过冷度影响,当过冷度过高时可能失效<sup>[8]</sup>。

无论采用热力学控制还是动力学控制,其核心目标都是抑制水合物的成核与早期团聚(水合物团聚体的形成)。大量研究已证明这两种控制方法能够有效抑制水合物的成核与团聚<sup>[9-11]</sup>,并揭示了其抑制机理<sup>[12-13]</sup>。然而,现有水合物防治策略与方法的研究多集中于成核与团聚阶段,较少关注水合物团聚体失稳过程在水合物控制中的重要作用。事实上,水合物颗粒的团聚过程与团聚体的失稳过程是一对共生且对抗的过程,其在动态平衡中相互作用,共同决定水合物颗粒及团聚体在流体中的最终行为。目前关于水合物团聚体失稳的研究较少。LIU等<sup>[14]</sup>采用受控分子动力学(SMD)模拟方法,研究了含甲烷水合物沉积物(MHBS)的失稳行为和不同相平衡条件下体系的微观结构变化及变形机制。结果表明,MHBS的拉伸破坏表现为脆性,而剪切破坏则呈现塑性特征。MA等<sup>[15]</sup>通过一系列单轴压缩实验,研究了四氢呋喃(THF)水合物在不同应力和应变条件下的力学失稳行为,发现其抗压强度随着应变速率的降低而减弱。徐悦等<sup>[16]</sup>基于水合物生成装置和力学测试装置开展了水合物破坏实验,研

究了反应时间、粉砂的添加与否及粉砂粒径对水合物力学性质的影响规律。结果表明,在实验工况下(压力4 MPa,恒温水浴0.5 °C维持1 h,随后-2.0 °C维持9 h),破坏水合物所需的竖向压力为0.48 MPa,且随着反应时间的延长而增大;相比不含粉砂的水合物,破坏含粉砂水合物所需的竖向压力更大,范围为0.86~2.21 MPa。

目前,尽管已有部分关于水合物团聚体失稳的研究,但其微观组织结构的演化规律和微观失稳机制仍未明确。本文聚焦这一关键问题,采用分子动力学模拟(MD)和密度泛函理论(DFT)方法,开展在PVCAp存在下天然气水合物团聚体在拉伸和压缩载荷下失稳过程的分子动力学模拟。从团聚体笼型形成过程、团聚体中分子的行为及分子间相互作用等角度,分析抑制剂作用下天然气水合物团聚体微观组织结构在拉伸和压缩载荷下的失稳演化过程,旨在为深水油气开发中水合物堵塞防治与流动安全管理提供理论支撑。

## 1 水合物模型构建和模拟方法

### 1.1 模型构建

力学测试前模拟体系的初始构型见图1。构建了纯甲烷水合物体系(MH)和含单体PVCAp的体系(PPMH),具体建模步骤如下。首先基于Bernal-Fowler冰规则<sup>[17]</sup>,结合X射线衍射分析数据<sup>[18]</sup>,确定氢氧原子的初始坐标,构建了一个 $6 \times 3 \times 3$ 的SI型甲烷水合物晶胞(图1(c))。随后,构建了含PVCAp的初始体系(图1(a))。该体系包含水合物相和混合物液相,其中水合物相由 $3 \times 3 \times 3$ 的SI型甲烷水合物晶胞组成,作为水合物形成的晶种。混合物液相由216个甲烷分子、1296个水分子及抑制剂单体组成。最后,为获得力学测试前含抑制剂单体的水合物团聚体初始构型(图1(b)),采用LAMMPS软件包进行了水合物成核与团聚模拟,具体模拟步骤如下:首先固定水合物部分,对含抑制剂单体的初始构型采用共轭梯度法(CG)进行能量最小化;随后,在温度275 K的NVT(恒粒子数、恒容及恒温)系综中进行2 ns的弛豫平衡,之后在温度275 K、压力50 MPa的NPT(恒粒子数、恒压及恒温)系综中进行250 ns的水合物成核与团聚模拟。

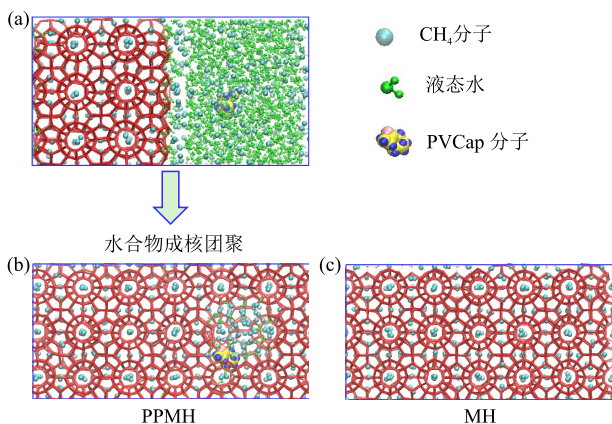


图1 力学测试前模拟体系的初始构型

Fig.1 Initial configurations of simulated systems before mechanical testing

## 1.2 模拟方法

本文所有计算均在LAMMPS软件包中完成。水分子采用TIP4P/Ice模型进行描述<sup>[19]</sup>,甲烷分子采用OPLS-UA联合原子模型进行描述<sup>[20]</sup>,PVCap分子则采用OPLS-AA全原子模型进行描述,所有力场参数均来自LigParGen数据库<sup>[21]</sup>。模拟过程中采用Velocity-Verlet算法进行数值求解,模拟步长为1 fs。非键相互作用通过Lennard-Jones势函数计算,短程相互作用的截断距离设定为12 Å(1 Å = 0.1 nm)。采用SHAKE算法对体系中水分子的键长和键角进行约束<sup>[22]</sup>,不同原子之间的交叉相互作用势参数则采用Lorentz-Berthelot混合规则进行计算。远程静电相互作用采用光滑粒子网格PPPM算法处理,计算精度设为 $1 \times 10^{-6}$  kcal/mol(1 kcal = 4186 J),并在所有方向上施加周期性边界条件。

具体模拟步骤如下:首先对含抑制剂体系和纯水合物体系采用共轭梯度法进行能量最小化处理,以获得最优配置;随后,将体系置于温度为250 K、压力为10 MPa的NPT系综中进行4 ns的弛豫平衡,并采用Nosé-Hoover恒温恒压控制器对温度和压力进行调控,控温和控压的阻尼系数分别设为0.1 ps和1 ps;最后,以 $1 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>的工程应变率沿x方向进行模拟,持续时间为4 ns,以模拟水合物的拉伸和压缩过程。有研究表明,该工程应变率适用于研究水合物的力学变形特性<sup>[23]</sup>。

此外,天然气水合物团聚体失稳过程中,不同类型水分子的数量通过chill+算法识别与统计,笼型结构体的数量则采用Hydrate Cage识别算法进行分析。在模拟过程中,拉伸和压缩失稳应力采用式(1)计算,拉伸和压缩应变采用式(2)计算,杨氏模量采

用式(3)计算。

$$\sigma_{I,J} = \frac{\sum_k^N m_k v_{kI} v_{kJ}}{V} + \frac{\sum_k^{N'} r_{kJ} f_{kJ}}{V} \quad (1)$$

式中, $\sigma$ 为体系受到的应力张量;下标 $I, J$ 代表方向; $N$ 和 $N'$ 为原子数; $m_k$ 为质量; $v_{kI}$ 和 $v_{kJ}$ 为速度矢量; $V$ 为系统体积; $r_{kJ}$ 为位置矢量; $f_{kJ}$ 为力矢量。

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2)$$

式中, $\varepsilon$ 为体系的应变; $l$ 为箱体长度; $l_0$ 为初始箱体长度。

$$E = \frac{\sigma_c}{\varepsilon_c} \quad (3)$$

式中, $E$ 为杨氏模量,MPa; $\sigma_c$ 为极限失稳应力,MPa; $\varepsilon_c$ 为极限失稳应变。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水合物团聚体微观结构失稳构象分析

MH和PPMH两种水合物团聚体在拉伸和压缩载荷作用下微观结构的失稳演化过程见图2。由图2(a)可知,水合物团聚体在拉伸载荷下表现出明显的局部结构失稳脆断的破坏模式。具体表现为:在拉伸载荷作用下,微裂纹首先在应力集中区产生,随后沿晶界面迅速扩展,最终引发局部结构失稳断裂。这种破坏模式主要源于拉伸载荷使应力集中区的部分氢键超过临界分子尺寸而断裂。此外,抑制剂的加入使水合物团聚体在较小应变下提前发生失稳断裂。由图2(b)可知,水合物团聚体在压缩载荷下表现出明显的整体结构失稳破裂的破坏模式。具体表现为:在压缩载荷下,水合物团聚体在弹性变形阶段出现显著的压缩应变软化现象,该现象与分子间相互作用密切相关。随后,在持续的压缩载荷作用下,水合物团聚体整体结构发生显著失稳破裂,解离成粒径较小的水合物颗粒,并伴随着异型笼(蓝色和黑色棒状结构)的形成及明显的水相变现象。这种破坏模式主要源于大尺度氢键网络的变形与断裂。

通过对比发现,两种载荷下体系结构失稳破坏模式存在显著差异,主要原因在于 $5^{12}$ 和 $5^{12}6^2$ 笼型结构在结构上均呈非球形对称,且以面与面相互连接的形式存在。在拉伸和压缩载荷作用下, $5^{12}$ 和 $5^{12}6^2$ 笼型结构内部的氢键和键角均出现非谐响应行为。这种非谐响应导致 $5^{12}$ 和 $5^{12}6^2$ 笼型结构在拉伸与压缩载荷下呈现出不对称的力学响应,进而造成水合物团聚体在两种载荷条件下力学行为的差异性。此外,不同于拉伸载荷下的力学行为,水合物团聚

体在压缩载荷下的失稳破裂过程中, 不仅伴随着显著的水相变现象, 还伴随着异型笼结构体(蓝色棒状和黑色棒状)的形成。其原因可能在于水合物团

聚体失稳破裂后释放出的甲烷分子与液态水分子在应力场的诱导下发生了分子重排, 从而促使异型水合物笼结构的形成。

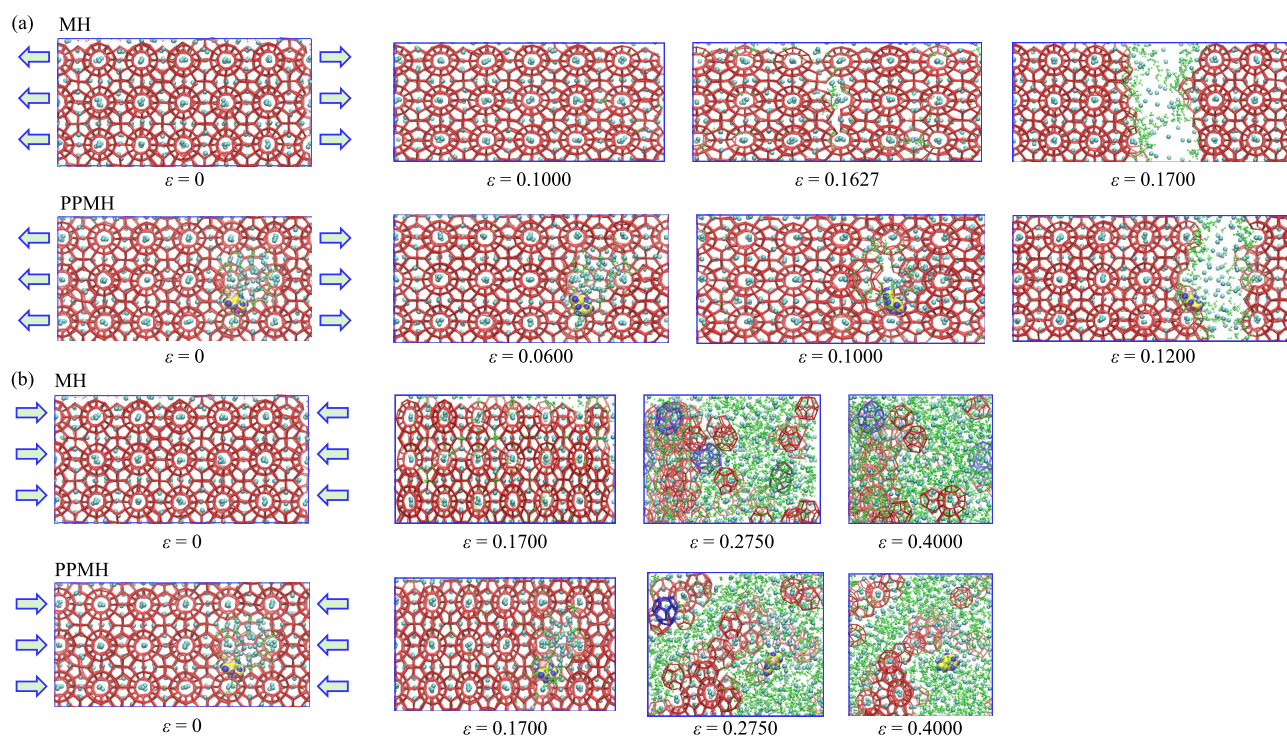


图2 体系构象失稳演化过程: 拉伸载荷(a)和压缩载荷(b)

Fig. 2 Evolution processes of system conformation instability: Tensile load (a) and compressive load (b)

## 2.2 失稳应力和杨氏模量分析

两种水合物团聚体在拉伸和压缩载荷作用下的失稳应力变化及杨氏模量见图3。由图3(a)和图3(b)可知, 在拉伸和压缩载荷作用下, 抑制剂的加入显著降低了水合物团聚体的失稳应力。具体表现为: MH团聚体在拉伸和压缩载荷下的极限失稳应力分别为1150 MPa和996 MPa, 而PPMH团聚体在相同条件下的极限失稳应力仅为642 MPa和701 MPa, 分别降低了约44.17%和29.62%。这一结果表明, 抑制剂的加入显著降低了水合物团聚体的力学性

能和结构稳定性。然而, 与MH团聚体不同, PPMH团聚体在压缩载荷下的失稳应力高于拉伸载荷, 其原因可能与分子间相互作用的差异有关。

杨氏模量是评估水合物团聚体刚度和结构稳定性的关键指标, 其数值大小直接反映材料抵抗弹性变形的能力。由图3(c)可知, 抑制剂的加入降低了水合物团聚体的杨氏模量。这表明抑制剂的加入削弱了水合物团聚体的刚度和弹性变形抵抗能力, 导致其对外部力学载荷的承受力下降, 最终使其在应力作用下更易发生结构变形和失稳破裂。

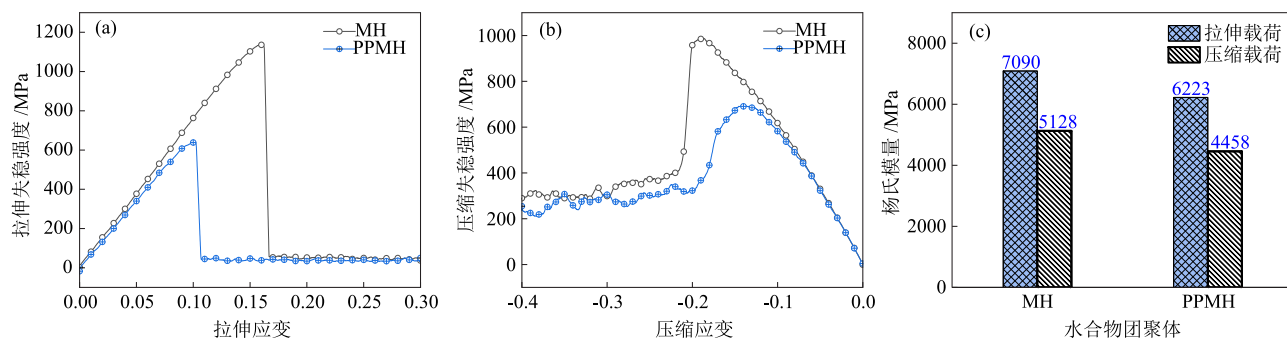


图3 水合物团聚体的拉伸失稳应力变化(a)、压缩失稳应力变化(b)和杨氏模量(c)

Fig. 3 Variations of tensile instability stress (a), compressive instability stress (b) and Young's modulus (c) of hydrate aggregates

### 2.3 笼型结构体数量和水分子数量分析

水合物团聚体的结构稳定性和力学性能主要由其组成的笼型结构决定,其中 $5^{12}$ 和 $5^{12}6^2$ 笼型结构起着关键作用。两种水合物团聚体在拉伸载荷下,笼型结构体数量、水分子数量及体系构象随模拟时间的变化情况见图4。由图4(a)和图4(b)可知,施加拉伸载荷前,PPMH团聚体内的 $5^{12}6^2$ 笼型结构数量明显少于MH团聚体,而 $5^{12}$ 笼型结构数量几乎相同,同时对应的水分子数量也少于MH团聚体。这一现象表明,抑制剂主要通过空间位阻效应抑制

$5^{12}6^2$ 笼型结构的形成及水分子的有序排列,影响水合物团聚体的结构稳定性,导致局部区域难以形成完整的笼型结构,从而削弱整体力学性能。随后,在持续拉伸载荷作用下,MH和PPMH团聚体的局部区域首先产生微裂纹,并沿晶界面迅速扩展,最终导致失稳脆断(图4(c))。过程中,水合物团聚体内的笼型结构体数量和水分子数量逐渐减小,随后趋于稳定。对比发现,抑制剂的加入使水合物团聚体提前在较短时间内发生失稳脆断,导致其内笼型结构体数量和水分子数量在相同时间内减小幅度更大。

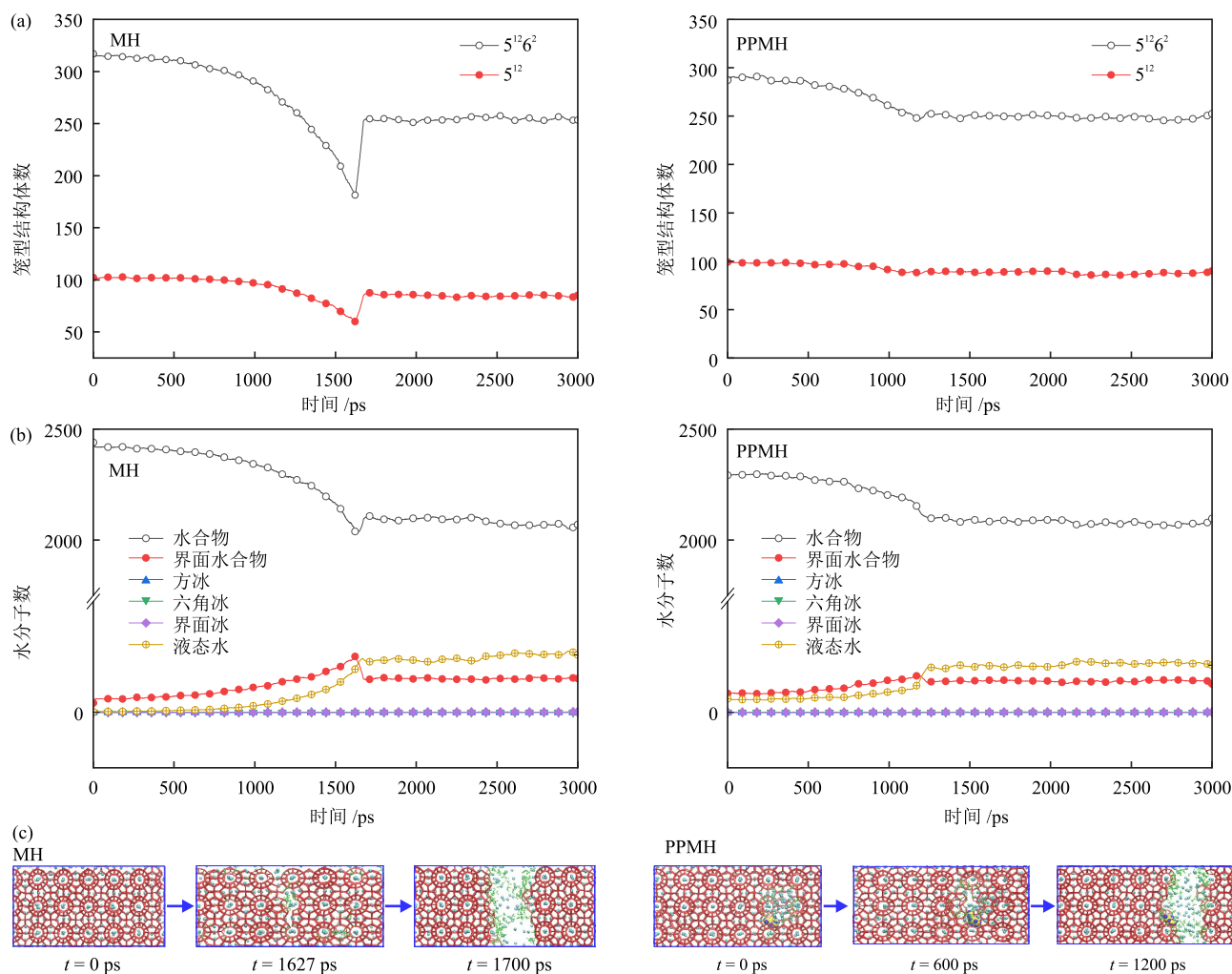


图4 拉伸载荷下体系内笼型结构体数量(a)、水分子数量(b)及体系构象(c)随模拟时间的变化

Fig. 4 Variations of number of cage structures (a), number of water molecules (b) and system conformation (c) with simulation time under tensile load

两种水合物团聚体在压缩载荷下,笼型结构体数量、水分子数量及体系构象随模拟时间的变化情况见图5。由图5(a)和图5(b)可知,两种水合物团聚体内的笼型结构体数量和水分子数量在压缩载荷作用下急剧减小,同时液态水分子数量显著增大,随后经历小幅回升后逐渐减少,最终趋于稳定。由图5(c)

可知,水合物团聚体在该阶段经历了严重的结构失稳破裂和水相变过程,导致笼型结构体数量和水分子数量在短时间内发生显著变化。结构失稳破裂后,水合物笼还出现了重组行为,导致水合物团聚体内的笼型结构体数量和水分子数量在短时间内出现小幅回升。然而,这些新重组的典型笼( $5^{12}$ 、

$5^{12}6^2$ )和异型笼( $5^{12}6^5$ 、 $5^{12}6^4$ )结构稳定性较差,在持续的压缩载荷作用下会发生二次失稳破裂,数量逐渐减少并最终趋于稳定。此外,对比发现,PPMH团聚体在结构失稳破裂过程中,体系内笼型结构体数量和水分子数量的下降幅度及回升幅度均小于

MH团聚体。这表明抑制剂不仅在水合物成核和团聚过程中发挥抑制作用,同时在水合物团聚体失稳破裂过程中也表现出显著抑制效果,通过抑制结构失稳破裂后释放的甲烷分子和水分子的重排,进而抑制水合物笼的重组行为。

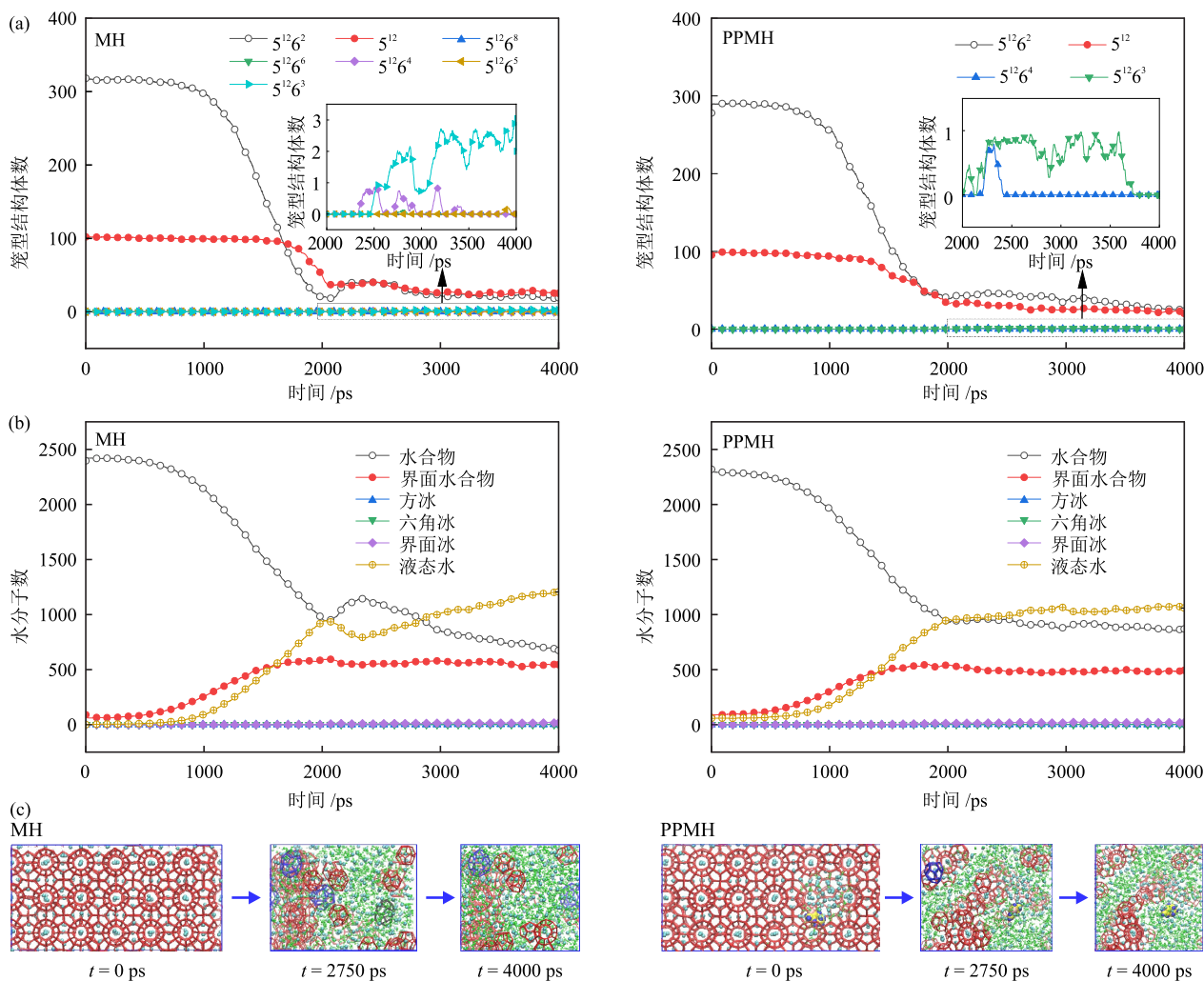


图5 压缩载荷下体系内笼型结构体数量(a)、水分子数量(b)及体系构象(c)随模拟时间的变化

Fig. 5 Variations of number of cage structures (a), number of water molecules (b) and system conformation (c) with simulation time under compressive load

## 2.4 分子间相互作用分析

为了厘清水合物团聚体内各种分子的相互作用关系,本文采用密度泛函理论方法,从PPMH团聚体中选取具有代表性的分子团簇,开展原子间作用机理分析。基于键临界点(BCP)处的电子密度( $\rho_b$ )特征参数,本文采用EMAMIAN等<sup>[24]</sup>提出的方法,对BCP处的氢键强度进行定量计算,具体计算方法见式(4)。

$$E_H = -223.08 \times \rho_{BCP} + 0.7423 \quad (4)$$

式中, $E_H$ 为氢键强度,kcal/mol; $\rho_{BCP}$ 为电子密度。

团簇内不同氢键的电子密度和氢键强度见表1。由表1可知,氢键强度的范围为-9.22469~0.08760 kcal/mol。这表明抑制剂分子的存在使其周围水分子所形成的氢键在强度上表现出显著差异。这种差异性会导致水合物团聚体笼型结构在拉伸载荷作用下受力分布不均,易在局部形成应力集中区。

同时,并非所有水分子之间形成的氢键都表现出吸引作用,团簇中部分水分子之间还存在排斥作用,例如 $O_{82}-H_{83} \cdots O_{72}$ ,其氢键强度为0.6563651 kcal/mol。抑制剂分子中部分氢原子与周围水分子中氧原子

之间同样存在排斥作用,例如  $O_{65}-H_{66}\cdots O_{102}$ , 其氢键强度为  $0.5173907 \text{ kcal/mol}$ 。这部分排斥作用会显著影响水合物团聚体局部区域结构的稳定性。具体表现为:排斥作用与氢键之间产生反向作用,削弱原有氢键网络的整体稳定性,进而降低水合物团聚体局部区域结构的稳定性。此外,当水合物团聚体受到外部拉伸载荷作用时,这部分排斥作用会与拉伸载荷相互耦合,进一步加剧局部区域氢键网

络结构的失稳与破裂。这正是导致 PPMH 团聚体在拉伸载荷下更易断裂,且断裂面多集中在抑制剂分子附近的主要原因。当受到外部压缩载荷作用时,这部分排斥作用会与压缩载荷产生反向作用,从而提高局部区域结构的稳定性,进而在一定程度上提升了水合物团聚体抵抗外部载荷的能力。这也是 PPMH 团聚体在压缩载荷下表现出较高压缩应变,以及极限失稳应力高于拉伸载荷的主要原因。

表 1 团簇内不同氢键的电子密度和氢键强度

Table 1 Electron densities and binding energies of different hydrogen bonds within cluster

D—H $\cdots$ A	电子密度	氢键强度/(kcal·mol <sup>-1</sup> )	D—H $\cdots$ A	电子密度	氢键强度/(kcal·mol <sup>-1</sup> )
$O_{57}-H_{58}\cdots O_1$	0.0029348	0.0876048	$O_{31}-H_{32}\cdots O_{43}$	0.0134640	-2.2612491
$O_{65}-H_{66}\cdots O_{102}$	0.0010082	0.5173907	$O_{20}-H_{21}\cdots O_{37}$	0.0274930	-5.3908384
$O_{82}-H_{83}\cdots O_{72}$	0.0003852	0.6563651	$O_{103}-H_{104}\cdots O_1$	0.0412760	-8.4655500
$O_{91}-H_{92}\cdots O_{93}$	0.0021554	0.2614733	$O_{117}-H_{118}\cdots O_{90}$	0.0446790	-9.2246913
$O_{64}-H_{65}\cdots O_{69}$	0.0059190	-0.5781105	$O_{29}-H_{30}\cdots O_{10}$	0.0103230	-1.5605548
$O_{23}-H_{24}\cdots O_{108}$	0.0065696	-0.7232463	$O_{75}-H_{76}\cdots N_{46}$	0.0277960	-5.4584316

### 3 结论

本研究结合分子动力学模拟与密度泛函理论方法,系统研究了 PVCap 抑制剂在拉伸与压缩载荷作用下对水合物团聚体结构稳定性和力学性能的影响,得出如下主要结论。

(1)加入抑制剂后,水合物团聚体在拉伸和压缩载荷作用下表现出显著不同的力学响应和失稳破坏模式。具体表现为:在拉伸载荷作用下,水合物团聚体发生局部结构失稳脆断;而在压缩载荷作用下,则表现出应变软化特征,并最终发生整体结构失稳破裂。该差异性主要源于非球形对称笼型结构中氢键和键角所表现出的非谐响应行为。

(2)加入抑制剂使水合物团聚体在拉伸和压缩载荷作用下的极限失稳应力分别降低约 44.17% 和 29.62%,同时削弱了其刚度和抵抗外部载荷的能力,从而降低了水合物团聚体的结构稳定性和整体力学性能。

(3)抑制剂在水合物团聚体失稳过程中通过空间位阻效应抑制了局部水分子的有序排列及 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> 笼型结构的形成,导致局部区域难以构建稳定的完美笼型结构,从而削弱了水合物团聚体的整体稳定性。同时,抑制剂还抑制了水分子与甲烷分子的重排行为,从而阻碍了典型笼型结构与异型笼结构的重组过程。

(4)抑制剂通过调控并增强水合物团聚体局部

氢键网络的强度差异,同时与周围分子产生排斥作用,从而削弱了整体氢键网络结构的稳定性,进而降低了水合物团聚体的结构稳定性,使其在外部载荷作用下更易发生结构变形和失稳破裂。

### 参考文献

- [1] SLOAN JR E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. Nature, 2003, 426(6964): 353-359.
- [2] BUI T, MONTEIRO D, VO L, et al. Synergistic and antagonistic effects of aromatics on the agglomeration of gas hydrates [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 5496.
- [3] 李晓辉, 刘勇, 莫军, 等. 葡北油田天然气水合物化学防治技术研究[J]. 化学与生物工程, 2024, 41(7): 60-63+68.  
LI X H, LIU Y, MO J, et al. Chemical prevention technology of natural gas hydrates in Pubei Oilfield [J]. Chemistry & Bioengineering, 2024, 41(7): 60-63+68.
- [4] DARABOINA N, PACHITSAS S, VON SOLMS N. Experimental validation of kinetic inhibitor strength on natural gas hydrate nucleation [J]. Fuel, 2015, 139: 554-560.
- [5] 牛洪波, 于政廉, 孙菁, 等. 天然气水合物动力学抑制剂与水分子相互作用研究[J]. 石油钻探技术, 2019, 47(4): 29-34.  
NIU H B, YU Z L, SUN J, et al. The interaction between gas hydrate kinetics inhibitors and water molecules [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2019, 47(4): 29-34.
- [6] KAMAL M S, HUSSEIN I A, SULTAN A S, et al. Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60: 206-225.

- [7] 胡耀强, 刘婷婷, 王涛, 等. 陕北气田动力学型水合物抑制剂研究[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2015, 40(4): 41-43.  
HU Y Q, LIU T T, WANG T, et al. Study on kinetic inhibitor for inhibiting gas hydrate formation in Shanbei gas field in China [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2015, 40(4): 41-43.
- [8] ZI M C, WU G Z, WANG J, et al. Investigation of gas hydrate formation and inhibition in oil-water system containing model asphaltene [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128452.
- [9] 王宗航, 赵金, 申凯翔, 等. 复合型抑制剂体系作用下水合物分解特性研究[J]. 低碳化学与化工, 2025, 50(9): 126-133.  
WANG Z H, ZHAO J, SHEN K X, et al. Study on decomposition characteristics of hydrate under composite inhibitor systems [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2025, 50(9): 126-133.
- [10] 杨帆, 周诗崇, 肖雁云, 等. 甘氨酸及其与PVP K90复合抑制剂对二氧化碳水合物生成的影响[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(10): 129-135.  
YANG F, ZHOU S D, XIAO Y Y, et al. Effects of glycine and its composite inhibitor with PVP K90 on formation of carbon dioxide hydrate [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(10): 129-135.
- [11] 邵子越, 申小冬, 李延霞, 等. 生物胶对二氧化碳水合物生成动力学影响实验研究[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(2): 155-161.  
SHAO Z Y, SHEN X D, LI Y X, et al. Experimental study of influence of biological gums on formation kinetics of carbon dioxide hydrates [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(2): 155-161.
- [12] 马超, 高胜天, 王诚, 等. 水合物动力学抑制剂合成及其作用机理的分子动力学模拟[J]. 油田化学, 2024, 41(2): 265-272.  
MA C, GAO S T, WANG C, et al. Synthesis of hydrate kinetic inhibitor and molecular dynamics simulation of the mechanism [J]. Oilfield Chemistry, 2024, 41(2): 265-272.
- [13] 王佳琪, 张昕宇, 贺佳乐, 等. 动力学水合物抑制剂性能与官能团作用研究进展及展望[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(3): 772-798.  
WANG J Q, ZHANG X Y, HE J L, et al. Research progress and prospects of performance of kinetic hydrate inhibitor and effect of functional group [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(3): 772-798.
- [14] LIU Y M, ZHUANG D Y, ZHENG Y Y, et al. Interfacial thermo-mechanical behavior of methane hydrate-bearing sediments: A steered molecular dynamics study [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 709: 136127.
- [15] MA B, HAYLEY J L, PRIEST J A. The stress and strain dependent response of THF hydrate [J]. Cold Regions Science and Technology, 2022, 202: 103646.
- [16] 徐悦, 宋坤明, 魏江东, 等. 天然气水合物力学特性的实验研究[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(6): 150-154.  
XU Y, SONG K M, WEI J D, et al. Experimental study on mechanical property of natural gas hydrate [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(6): 150-154.
- [17] GUTT C, ASMUSSEN B, PRESS W, et al. The structure of deuterated methane-hydrate [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(11): 4713-4721.
- [18] BERNAL J D, FOWLER R H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1933, 1(8): 515-548.
- [19] ABASCAL J L F, SANZ E, GARCÍA F R, et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(23): 234511.
- [20] MARTIN M G, SIEPMANN J I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of *n*-alkanes [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(14): 2569-2577.
- [21] DODDA L S, CABEZA DE VACA I, TIRADO-RIVES J, et al. LigParGen web server: An automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands [J]. Nucleic Acids Research, 2017, 45(W1): W331-W336.
- [22] MIYAMOTO S, KOLLMAN P A. Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models [J]. Journal of Computational Chemistry, 1992, 13(8): 952-962.
- [23] XU K, LIN Y W, SHI Q, et al. Role of mechanical deformation in the thermal transport of sl-type methane hydrate [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(9): 5479-5488.
- [24] EMAMIAN S, LU T, KRUSE H, et al. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory [J]. Journal of Computational Chemistry, 2019, 40(32): 2868-2881.