



盐穴采出氢的净化提质工艺构建及模拟

韦晶晶¹, 齐随涛¹, 程光旭¹, 周振华², 杨嘉聪¹, 高继峰²

(¹西安交通大学化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049; ²中石化中原石油工程设计有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要: 盐穴储氢是实现大规模、长周期储氢的重要技术途径, 但采出气中常含有 CO_2 、 H_2S 、 H_2O 、 CH_4 和 N_2 等杂质, 导致采出氢纯度难以满足氢燃料电池行业对氢气纯度的严格要求。因此本研究提出了“净化-提质”集成工艺路线, 并采用 Aspen Plus 对不同工艺路线进行了模拟与优化。净化阶段分别采用乙醇胺 (MEA) 和甲基二乙醇胺 (MDEA) 化学吸收脱酸工艺以及三甘醇脱水 (TEG) 和低温分离脱水工艺; 提质阶段分别采用膜分离、变压吸附和有机液储放氢 (LOHC) 提质工艺对净化后的氢气进行深度提纯, 并对膜分离及有机液储放氢提质在模拟工况下进行了实验可靠性验证。模拟结果表明, 净化单元可将氢气纯度由 95% 提升至 99%, 其中 MDEA 吸收法和低温分离法在能耗及技术经济性方面分别优于 MEA 吸收法和三甘醇脱水法。三种提质工艺均可将氢气纯度进一步提升至 99.99% 以上, 膜分离及有机液储放氢提质实验结果证实了模拟结果的可靠性。提质工段的变压吸附工艺氢气回收率最高且能量负荷最低, 膜分离工艺能耗主要集中在压力输送设备, 有机液储放氢提质工艺受脱氢吸热反应影响能耗最高。综合比较不同净化与提质组合工艺后发现, “MDEA 吸收-低温分离-变压吸附”工艺路线综合性能最优。

关键词: 盐穴采出氢; 净化; 提质; 工艺; 模拟

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0320

中图分类号: TQ 028.8; TQ 116.2

文献标志码: A 文章编号: 2095-4239 (2026) 08-3182-07

Process design and simulation for purification and upgrading of salt cavern-produced hydrogen

WEI Jingjing¹, QI Suitao¹, CHENG Guangxu¹, ZHOU Zhenhua², YANG Jiacong¹, GAO Jifeng²

(¹School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;

²Sinopec Zhongyuan Petroleum Engineering Design Co., Ltd, Zhengzhou 450000, Henan, China)

Abstract: Salt cavern hydrogen storage represents a critical technological approach for large-scale and long-duration hydrogen storage. However, the produced gas commonly contains impurities such as CO_2 , H_2S , H_2O , CH_4 , and N_2 , making the purity of recovered hydrogen fail to meet the stringent requirements of hydrogen fuel cell industries. Accordingly, this study proposes an integrated "purification and upgrading" process scheme and conducts simulation and optimization of various process routes via Aspen Plus. In the purification stage, chemical acid gas removal processes using monoethanolamine (MEA) and methyldiethanolamine (MDEA) are adopted, along with dehydration technologies including triethylene glycol (TEG)

收稿日期: 2026-04-13; 修改稿日期: 2026-06-07。

基金项目: 中石化集团公司科研项目资助 (J323076), 国家自然科学基金重点项目 (22038011), 国家自然科学基金 (22309212)。

第一作者: 韦晶晶 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为能源催化转化, E-mail: 1780317979@qq.com; 通信作者: 齐随涛, 教授, 研究方向为能源转化, E-mail: suitaoqi@mail.xjtu.edu.cn。

引用本文: 韦晶晶, 齐随涛, 程光旭, 等. 盐穴采出氢的净化提质工艺构建及模拟[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(8): 3182-3188.

Citation: WEI Jingjing, QI Suitao, CHENG Guangxu, et al. Process design and simulation for purification and upgrading of salt cavern-produced hydrogen[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(8): 3182-3188.

dehydration and low-temperature separation dehydration. In the upgrading stage, membrane separation, pressure swing adsorption, and liquid organic hydrogen carrier (LOHC) upgrading processes are applied for deep purification of the pre-purified hydrogen. Experimental verification is also performed to validate the reliability of the simulation results for membrane separation and LOHC upgrading under simulated operating conditions. Simulation results reveal that the purification unit can raise hydrogen purity from 95% to 99%. Specifically, MDEA absorption outperforms MEA absorption, and low-temperature separation is superior to TEG dehydration in terms of energy consumption and technical economy. All three upgrading processes can further increase hydrogen purity to above 99.99%. Experimental data from membrane separation and LOHC upgrading confirm the validity of the simulation outcomes. Among the upgrading sections, pressure swing adsorption achieves the highest hydrogen recovery rate and the lowest energy load. The energy consumption of membrane separation is mainly attributed to pressure conveying equipment, while LOHC upgrading presents the highest energy consumption due to the endothermic dehydrogenation reaction. A comprehensive comparison of different combined purification and upgrading processes indicates that the integrated route of MDEA absorption, low-temperature separation, and pressure swing adsorption delivers the optimal overall performance.

Keywords: cavern-produced hydrogen; purification; upgrading; process; simulation

在全球气候治理框架下, 基于“双碳”目标的能源系统重构正推动碳基能源向非碳基能源的范式转移^[1]。氢^[1-2]作为一种清洁、高效的能源, 对驱动国家产业升级与实现绿色低碳转型具有重大意义。氢广泛用于电子半导体、石油化工、冶金、燃料电池等^[3]多个领域, 应用前景广阔, 然而其纯度需达到99.99%以上。

盐穴储氢作为一种独特的氢能储存方式, 具有成本低、规模大、安全性高、储氢纯度高等优势^[4-8]。然而, 存储过程中由于氢气的分子直径小、化学性质活跃这一根本特性, 盐穴储氢过程更易受地球化学反应、微生物活动及井筒材料降解等过程的影响而产生杂质。其中, 氢气与盐层伴生矿物反应可生成 CO_2 和 H_2S , 与硫酸盐还原菌和产甲烷菌等微生物反应可产生 H_2S 和 CH_4 , 因此采出气杂质主要含 CO_2 、 H_2S 、 CH_4 、 N_2 和 H_2O 等, 导致盐穴储氢采出的氢气纯度难以满足燃料电池等高端应用对氢气纯度的要求^[9]。

目前, 国外部分盐穴储氢采出氢纯度约为95%, 其余主要为 CO_2 等杂质^[10]。而国内盐穴储氢技术还处于工程示范阶段^[11-12], 因此, 针对盐穴储氢采出气品质演变规律及其净化工艺的系统性研究较为匮乏, 盐穴储氢的相关研究大多借鉴盐穴储天然气的工艺流程。国外已有聚焦于采出气的提纯与

质量控制的相关研究。例如, 林德公司相关专利针对盐穴储氢采出气中的 CO_2 、 H_2O 及烃类杂质, 提出了以吸附分离为核心的净化工艺, 通过干燥吸附单元实现 CO_2 和 H_2O 协同脱除, 并利用选择性吸附剂对 CH_4 等烃类杂质进行深度净化, 以提高氢纯度并满足管网输送及终端利用要求^[13-14], 但上述专利技术并未涉及 CO_2 、 H_2S 、 CH_4 、 N_2 及 H_2O 等多杂质共存体系的系统化净化与提质工艺设计研究, 亟待开展系统性的理论与实验探索。

针对盐穴采出氢中可能存在的 CO_2 、 H_2S 、 CH_4 、 N_2 等杂质, 本研究借鉴天然气净化的现有成熟工艺, 分别采用MEA和MDEA两种典型吸收剂^[15-16]通过化学吸收脱除 CO_2 、 H_2S 酸性气体, 分别采用工业上常使用的低温分离^[17]和三甘醇(TEG)脱水工艺^[18]脱除其中的水分。为获取99.99%以上的高纯度氢气, 又分别采用变压吸附(PSA)^[19-21]和膜分离技术^[19, 22-24]两种物理方法以及有机液体储放氢(LOHC)提质的化学方法^[19, 25-26]进行氢气的提质分离。

1 盐穴采出氢净化提质工艺的流程设计

盐穴采出氢中的杂质主要包括三类: 酸性气体

(CO₂、H₂S)、水蒸气 (H₂O) 以及惰性气体 (CH₄、N₂)。其中,酸性气体的脱除主要采用乙醇胺 (MEA) 或甲基二乙醇胺 (MDEA) 化学吸收法;水蒸气的去除采用低温冷凝或三甘醇 (TEG) 脱水工艺。在净化工段,通过对不同工艺组合进行优化筛选,确定最优工艺路线。净化后的盐穴采出氢仍含 CH₄、N₂ 等杂质,在氢气提质工段,通过膜分离与变压吸附物理方法或有机液储放氢提质化学方法进行进一步提质。

基于此,本研究均以“化学吸收+脱水”作为前端净化单元,继而分别耦合膜分离,变压吸附及有机液储放氢提质工艺。通过对比各工艺在相同分离指标下的能量负荷,筛选出最优的盐穴采出氢提纯路径,其工艺流程如图 1 所示。

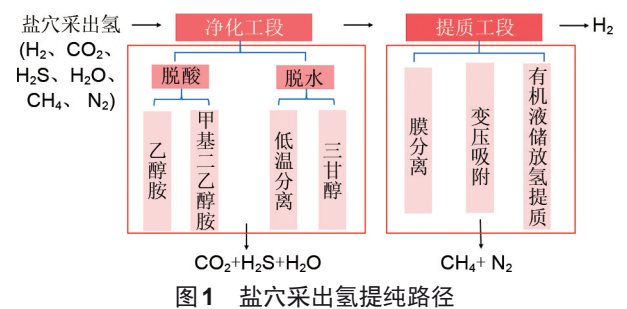


图1 Hydrogen purification path from salt caverns

2 盐穴采出氢净化提质工艺流程模拟

2.1 盐穴采出氢净化提质工艺流程模拟方法

盐穴采出氢净化提质工艺流程采用 Aspen Plus 软件进行模拟。根据相关体系的热力学平衡数据,分别对化学吸收、脱水、提质工艺流程进行建模,根据过程操作情况如温度、压力、组成等参数选取适宜的物性方程。模拟过程采用的相关参数均来源于已公开的盐穴储气与储氢工程数据^[12, 27],详细信息如表 1 所示。

表 1 模拟用盐穴采出氢基础数据^[12, 27]
Table 1 Basic data for hydrogen production using salt caverns^[12, 27]

流量 /(kmol/h)	温度/℃	压力 /MPa	摩尔分数/%					
			H ₂	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	N ₂	H ₂ O
5446	25	10	95	3	0.5	0.5	0.5	0.5

2.2 盐穴采出氢净化单元流程模拟

净化单元由脱酸和脱水两部分组成。化学吸收

单元分别选用乙醇胺 (MEA) 与甲基二乙醇胺 (MDEA) 作为化学吸收剂,该试剂可在低温高压条件下同时脱除 H₂S 和 CO₂。脱水单元分别采用低温分离法与三甘醇法。对于分离净化工段,通过调节关键操作参数达到相同的分离要求时考虑各单元所需能量负荷及设备投资等因素,并选取最佳净化工段组合。具体流程如图 2 所示。

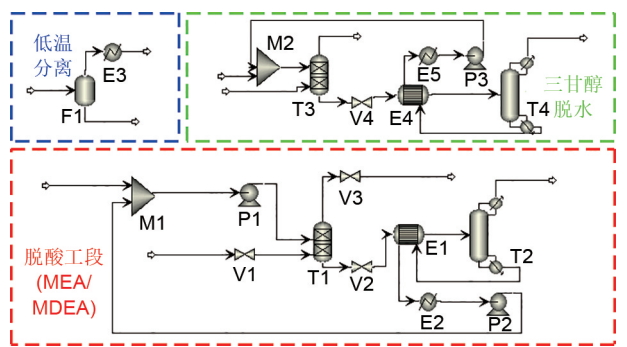


图2 净化工段流程
Fig. 2 Purification process flow

脱酸单元分别采用 MDEA 法与 MEA 法,采用 ELECNRTL 适用于电解质溶液的热力学计算模型进行模拟^[28],吸收塔假定为理想逆流吸收塔。两者流程构型基本一致,差异主要体现在操作压力、溶剂循环量及再生条件等参数设置上。吸收塔参数的设定基于现有同类型工艺的操作参数,在此范围内进行调节。对于 MDEA 法,盐穴采出氢与循环量为 2500 kmol/h 的化学吸收剂 MDEA 进入操作压力为 8 MPa、塔板数为 5 块的吸收塔中。吸收塔塔顶出口脱酸气将进一步脱水。吸收塔塔底富液经降压及升温至 0.1 MPa、100℃ 进入塔板数为 8 块的解吸塔再生,与补充的化学吸收剂混合循环使用。对于 MEA 法,盐穴采出氢与增循环量为 2580 kmol/h 的化学吸收剂 MEA 进入操作压力为 7 MPa,塔板数为 5 块的吸收塔脱除酸气。吸收塔塔顶为脱酸气,吸收塔塔底富液经过降压及升温至 0.2 MPa、95℃ 进入塔板数为 20 块的解吸塔再生,与补充的化学吸收剂混合循环使用。经过化学吸收后的脱酸气还存在部分水蒸气,因此需要通过低温分离或者三甘醇法进行脱水。

脱水单元分别采用低温冷凝法和三甘醇法,该过程的物性方程采用用于处理具有极性和氢键作用的体系 NRTL 方程^[29]。低温冷凝法工艺流程为:脱酸气进入低温分离器在 6.6 MPa、-30℃ 进行脱水,

气体从塔顶排出, 塔顶需加热至常温送往提质工段。三甘醇法工艺流程为: 脱酸气与 8 MPa 且循环量为 800 kmol/h 的三甘醇溶液在吸收塔中进行脱水, 吸收塔塔顶排出的脱水后净化气被送往提质工段; 塔底的富液经过降压及升温至 0.25 MPa、150℃ 进入解吸塔再生, 与补充的三甘醇溶液混合循环使用。

2.3 盐穴采出氢提质单元流程模拟

经净化后的盐穴采出氢仍存在微量 CH_4 (摩尔分数: 0.5%) 及 N_2 (摩尔分数: 0.5%) 杂质, 还需进行提质升级。本工段分别采用膜分离、变压吸附及有机液纯化分离三种方法。

膜分离单元流程如图 3(a) 所示, 模拟过程基于均质膜的溶解-扩散机理, 过程采用跨膜传质方程与组分物料衡算模型进行建模。其中, 气体物性参数选用适用于中高压条件下对轻烃和氢气体系的 PR 模型方程, 采用气体组分分压差作为传质驱动力^[30]。该过程选用聚酰亚胺膜材质的二级膜组件^[24, 31], 净化气经降压与升温至 2 MPa、25℃ 进入膜分离器, 截留甲烷及氮气, 渗透气为提质后氢气, 气体流动流型为逆流流动。

变压吸附单元流程如图 3(b) 所示, 模拟过程使用 PENG-ROB 模型方法, 运用上风差分法 (UDS1) 将床层离散成 20 个节点, 为提高模型的计算速率和准确性, 需要对数学模型进行一定简化^[32]: ①假设气体为理想气体; ②床层内流动相为考虑轴向扩散的一维活塞流模型; ③过程为等温吸附; ④吸附平衡方程采用扩展 Langmuir 方程; ⑤传质模型选用 Langmuir-Donnan-Freundlich (LDF) 模型; ⑥塔底进料; ⑦床层动量平衡采用 Ergun 方程。该过程选取常规的沸石分子筛作为吸附剂, 吸附剂参数及相关模型方程见参考文献^[33]。净化气经降压及升温至 3 MPa、25℃ 进入吸附塔, 经过双塔八步循环 (吸附、均降压、顺向泄压、逆向泄压、逆向吹扫、均升压、产品终充、待机切换) 完成杂质吸附与吸附剂再生, 吸附塔塔顶为提质后氢气。

有机液储放氢提质单元流程如图 3(c) 所示, 采用二苄基甲苯 (DBT) 作为液态有机氢载体, 模拟计算过程所采用的物性方法为 NRTL 方法, 采用的催化剂和工艺条件参照已有文献数据^[25, 34]。净化气降压升温至 4 MPa、140℃ 与预先加入的 DBT 在反应器反应, 不参与反应的 CH_4 、 N_2 经气液分离器进

行分离, 随后, 全氢化产物 18H-DBT 经降压升温至 0.1 MPa、270℃ 在反应器脱氢, 获取提质后的氢气。

本研究涉及的 MDEA 化学吸收、低温分离及 PSA 均为天然气净化和工业氢气提纯领域已广泛工业化应用的成熟技术, 其工艺机理、设计方法及运行参数已有大量文献和工程实践验证。基于此, 本研究对膜分离和有机液体储放氢技术在盐穴储氢采出气提质场景的模拟结果进行了实验验证, 所用材料信息见参考文献^[24-25]。

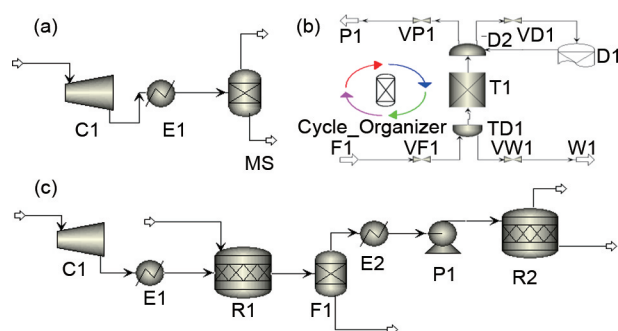


图3 提质工艺流程: (a) 膜分离; (b) 变压吸附; (c) 有机液储放氢提质

Fig. 3 Quality improvement process: (a) Membrane separation; (b) Pressure swing adsorption; (c) Organic liquid storage and hydrogen quality improvement

3 结果与讨论

3.1 净化分离工段

表 2 列出了采用 MDEA 法与 MEA 法的脱酸效果。结果表明, 两种方法均可将 CO_2 与 H_2S 含量降至 $\mu\text{mol/mol}$ 量级, 满足深度脱除要求。相比之下, 在回收氢气纯度相近时, MDEA 对 H_2S 吸收能力强于 MEA, MEA 对 CO_2 吸收强于 H_2S , 同时 MDEA 体系对水蒸气亦具有一定的协同去除作用。本研究针对各工段的核心设备开展能量负荷计算, 并将所有形式能量统一折算为等效电功耗; 采用 Aspen Plus 流程模拟软件完成能量衡算与数据求解。从能耗与设备配置角度分析, MDEA 法整体能量负荷略高于 MEA 法, 但 MEA 体系中 CO_2 与吸收剂形成稳定的氨基甲酸盐, 再生速率慢, 因此再生过程中对解吸塔理论级数要求更高, 导致设备规模及投资显著增加。综合分离性能、能耗及设备复杂度等因素, 本研究后续工艺中选用 MDEA 法作为脱酸方案。

表2 脱酸单元吸附塔塔顶气体数据

Table 2 Data of top gas from the absorption tower in the deacidification unit

方法	摩尔分数/%						能量负荷/MW
	H ₂	CO ₂	H ₂ S	H ₂ O	N ₂	CH ₄	
MDEA法	9.89E-01	1.35E-06	6.57E-10	5.41E-04	5.21E-03	5.21E-03	64.00
MEA法	9.88E-01	6.83E-12	1.10E-06	2.20E-03	5.16E-03	4.81E-03	60.05

表3为低温分离与三甘醇法的脱水效果。结果表明，两种工艺在特定条件下均可将气体中水蒸气含量降至 10 μmol/mol，满足管道输送要求，同时可将氢气纯度提升至约 99%。从能耗角度分析，低温分离工艺的能量负荷显著低于三甘醇法。这主要归因于三甘醇体系需配置溶剂再生过程，其再生段能耗占比较高，而低温分离过程不涉及溶剂循环再生。基于分离效果与能耗水平的综合比较，本研究在脱水单元中优先选用低温分离工艺。

表3 脱水单元塔顶的净化气数据

Table 3 Data of purified gas at the top of the dehydration unit tower

方法	摩尔分数/%				能量负荷/MW
	H ₂	H ₂ O	N ₂	CH ₄	
低温分离法	9.90E-01	1.04E-05	5.21E-03	5.21E-03	6.00
三甘醇法	9.90E-01	1.03E-05	5.13E-03	4.76E-03	22.0

3.2 提质升级工段

提质分别采用三种方法进行氢气纯化，得到的气体数据如表4所示。由表可知在特定条件下三种方法均能将氢气提纯至 99.99%。三种提质工艺在氢气回收率和能耗水平上表现出明显差异。变压吸附过程中氢气在吸附剂上的吸附作用较弱，产品气损失较少，具有较高的氢气回收率，同时再生过程仅依赖压力调节，无需额外热源，因而能耗最低。膜分离工艺需通过提高跨膜压差及采用多级分离流程，导致压缩功耗增加，并伴随部分氢气随尾气损失，因此其回收率低于变压吸附。相比之下，有机

液储放氢提质工艺因脱氢温度高且需持续输入高温热能，导致系统热负荷显著增加，总能耗最高。同时，有机液储放氢提质中氢气回收率较低，主要受脱氢反应热力学平衡和动力学因素共同影响，在特定温度和压力下难以实现储氢介质完全脱氢。

膜分离过程的最佳模拟操作压力为 2 MPa，而实际工况下，当压力降至 0.5 MPa 时，净化气中氢气纯度仍可达到 99.99%。此外，在模拟工况条件下对有机液储放氢提质过程进行提质实验，结果显示释放氢气纯度同样超过 99.99%，从而验证了模拟结果的可靠性，结果见表4。

表4 提质工段模拟及实验结果

Table 4 Quality improvement process simulation and experimental results

方法	工况		H ₂ 纯度		H ₂ 回收率	能量负荷/kW
	模拟	实验	模拟	实验	模拟	模拟
膜分离	25℃、2 MPa	25℃、0.5 MPa	0.9999	0.9995	0.85	约 5300
变压吸附	25℃、3 MPa	—	0.9999	—	0.90	约 3700
有机液储放氢提质	加氢：140℃、4 MPa 脱氢：270℃、0.1 bar	加氢：140℃、4 MPa 脱氢：270℃、0.1 bar	0.9999	0.9999	0.60	约 27000

在统一分离指标约束下，对各子单元进行独立建模与对比分析，并以能量负荷作为主要评价指标对不同工艺路线进行筛选，如图4所示。综合比较结果表明，在满足相同分离要求的前提下，“MDEA吸收-低温分离-变压吸附”组合的总体能量需求最低，因而被确定为本研究条件下的优选工

艺方案。该结果为盐穴采出氢的净化与高纯化利用提供了可行的工艺路径。

4 结 论

（1）针对盐穴采出氢的杂质组成，本研究构建了“净化-提质”耦合工艺体系。研究结果表明，

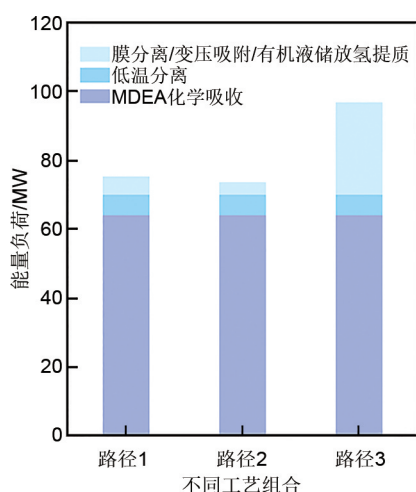


图4 净化工段与不同提质工段耦合能量负荷 (路径1: MDEA化学吸收-低温分离-膜分离; 路径2: MDEA化学吸收-低温分离-变压吸附; 路径3: MDEA化学吸收-低温分离-有机液储放氢提质)

Fig. 4 Energy load coupling of the purification section with different upgrading sections (Path 1: MDEA chemical absorption-low-temperature separation-membrane separation; Path 2: MDEA chemical absorption-low-temperature separation-pressure swing adsorption; Path 3: MDEA chemical absorption-low-temperature separation-organic liquid storage and hydrogen quality improvement)

采用化学吸收与脱水相结合的净化方案能够实现酸性气体及水蒸气的有效脱除。将氢气纯度由95%提升至99%时, MDEA吸收法在酸气脱除性能、溶剂再生能耗及工艺经济性方面均优于MEA吸收法; 低温分离法则表现出较好的脱水效率和较低的能耗水平, 综合技术经济指标优于三甘醇脱水工艺。

(2) 在完成前端净化后, 分别采用膜分离、变压吸附和有机液储放氢提质工艺对氢气进行提质升级。结果表明, 特定条件下三种工艺均可将氢气纯度提升至99.99%以上, 同时膜分离与有机液储放氢提质工艺实验结果与模拟结果吻合较好, 证明所建立流程能准确地反映盐穴采出氢提质过程。相比之下, 变压吸附实现了较高的氢气回收率和最低的能量消耗。

(3) 通过对不同净化工艺与提质工艺的耦合方案进行系统比较, 在达到相同产品气质量要求的条件下, 对各工艺组合的能耗水平及流程复杂度进行了综合评价。结果表明, “MDEA吸收-低温分离-变压吸附”耦合工艺在净化效果、氢气回收率、能

量消耗等方面具有最佳综合性能, 可作为盐穴储氢采出气净化与高纯氢制备的优选工艺方案。

参考文献

- [1] LE P A, TRUNG V D, NGUYEN P L, et al. The current status of hydrogen energy: An overview[J]. RSC Advances, 2023, 13(40): 28262-28287. DOI:10.1039/d3ra05158g.
- [2] LEGGERINI C, BANNÒ M, DAL MOLIN M. Hydrogen innovation: An exploration of its determinants across Europe[J]. Energy Policy, 2025, 204: 114675. DOI:10.1016/j.enpol.2025.114675.
- [3] ANAND C, CHANDRAJA B, NITHIYA P, et al. Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 111: 319-341. DOI:10.1016/j.ijhydene.2025.02.257.
- [4] 王浩, 徐俊辉, 陆佳敏, 等. 大规模地质储氢工程现状及应用展望[J]. 中国地质, 2025, 52(1): 180-204. DOI:10.12029/gc20240124002. WANG H, XU J H, LU J M, et al. Current situation and application prospect of large-scale geological hydrogen storage engineering [J]. Geology in China, 2025, 52(1): 180-204. DOI: 10.12029/gc20240124002.
- [5] TARKOWSKI R, CZAPOWSKI G. Salt domes in poland-potential sites for hydrogen storage in caverns[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(46): 21414-21427. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.212.
- [6] CROTOGINO F, SCHNEIDER G S, EVANS D J. Renewable energy storage in geological formations[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 2018, 232(1): 100-114. DOI:10.1177/0957650917731181.
- [7] ONI B A, BADE S O, SANNI S E, et al. Underground hydrogen storage in salt caverns: Recent advances, modeling approaches, barriers, and future outlook[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 107: 114951. DOI:10.1016/j.est.2024.114951.
- [8] MAŁACHOWSKA A, ŁUKASIK N, MIODUSKA J, et al. Hydrogen storage in geological formations—The potential of salt Caverns [J]. Energies, 2022, 15(14): 5038. DOI:10.3390/en15145038.
- [9] GREGORY S P, BARNETT M J, FIELD L P, et al. Subsurface microbial hydrogen cycling: Natural occurrence and implications for industry[J]. Microorganisms, 2019, 7(2): 53. DOI: 10.3390/microorganisms7020053.
- [10] TARKOWSKI R. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 105: 86-94. DOI:10.1016/j.rser.2019.01.051.
- [11] 吴纯新, 张毅力, 段金利. 我国首个百万方级盐穴储氢示范工程投产 [EB/OL]. [2026-06-05]. <https://www.stdaily.com/web/gdxw/2026-04/25/content508112.html>.
- [12] 央视网. 我国首座盐穴储气库完成扩能 [EB/OL]. [2026-03-20]. <https://energy.cctv.com/2025/09/22/ARTICAqNd6Hw2QdUvslNcr250922.shtml>.
- [13] MORROW J M, CORRAO M, HYLKEMA S. Method of storing and supplying hydrogen to a pipeline: US7078011[P]. 2006-

- 07-18.
- [14] SHAH M, SCHWARTZ J, SIMO M, et al. Method of purifying hydrogen supplied from a storage cavern: EP4359109[P]. 2024-05-01.
- [15] CHEW Y E, PUTRA Z A, FOO D C Y. Process simulation and optimisation for acid gas removal system in natural gas processing[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 107: 104764. DOI:10.1016/j.jngse.2022.104764.
- [16] ABOOALI D, SOLEIMANI R, REZAEI-YAZDI A. Modeling CO₂ absorption in aqueous solutions of DEA, MDEA, and DEA + MDEA based on intelligent methods[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 55(4): 697-707. DOI: 10.1080/01496395.2019.1575415.
- [17] RUBAIEE S. High sour natural gas dehydration treatment through low temperature technique: Process simulation, modeling and optimization[J]. *Chemosphere*, 2023, 320: 138076. DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.138076.
- [18] PETROPOULOU E G, CAROLLO C, PAPPA G D, et al. Sensitivity analysis and process optimization of a natural gas dehydration unit using triethylene glycol[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 71: 102982. DOI:10.1016/j.jngse.2019.102982.
- [19] 李文彬, 吴亚洲, 郑浩, 等. 氢气纯化技术研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2024, 41(1): 47-70. DOI:10.13353/j.issn.1004.9533.20230151. LI W B, WU Y Z, ZHENG H, et al. Research progress in hydrogen purification technology[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2024, 41(1): 47-70. DOI: 10.13353/j.issn.1004.9533.20230151.
- [20] LUBERTI M, AHN H. Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(20): 10911-10933. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.147.
- [21] AGUEDA V I, DELGADO J A, UGUINA M A, et al. Adsorption and diffusion of H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂ in UTSA-16 metal-organic framework extrudates[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 124: 159-169. DOI:10.1016/j.ces.2014.08.039.
- [22] ADHIKARI S, FERNANDO S. Hydrogen membrane separation techniques[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(3): 875-881.
- [23] WU D Y, YI C H, WANG Y X, et al. Preparation and gas permeation of crown ether-containing co-polyimide with enhanced CO₂ selectivity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 191-203. DOI:10.1016/j.memsci.2018.01.028.
- [24] ZHANG B B, QIAO J, WU D Y, et al. Enhanced gas separation by free volume tuning in a crown ether-containing polyimide membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 293: 121116. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121116.
- [25] SHI L B, QI S T, QU J F, et al. Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(11): 5345-5354. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.083.
- [26] HASHIMOTO T, ASADA T, OGOSHI S, et al. Main group catalysis for H₂ purification based on liquid organic hydrogen carriers[J]. *Science Advances*, 2022, 8(43): eade0189. DOI: 10.1126/sciadv.ade0189.
- [27] W G P K, P G R. An overview of underground hydrogen storage with prospects and challenges for the Australian context[J]. *Geoenery Science and Engineering*, 2023, 231: 212354. DOI: 10.1016/j.geoen.2023.212354.
- [28] GONZALEZ K, BOYER L, ALMOUCACHAR D, et al. CO₂ and H₂S absorption in aqueous MDEA with ethylene glycol: Electrolyte NRTL, rate-based process model and pilot plant experimental validation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138948. DOI:10.1016/j.cej.2022.138948.
- [29] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14(1): 135-144. DOI:10.1002/aic.690140124.
- [30] YU H J, PARK D K, RYU J H. Purification of methane pyrolysis gas for turquoise hydrogen production using commercial polymeric hollow fiber membranes[J]. *Energies*, 2026, 19(1): 179. DOI:10.3390/en19010179.
- [31] SAMEI M, RAISI A. Separation of nitrogen from methane by multi-stage membrane processes: Modeling, simulation, and cost estimation[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 98: 104380. DOI:10.1016/j.jngse.2021.104380.
- [32] PARK J H, KIM J N, CHO S H, et al. Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(23): 3951-3963. DOI:10.1016/S0009-2509(98)00196-1.
- [33] XIAO J S, LI C L, FANG L, et al. Machine learning-based optimization for hydrogen purification performance of layered bed pressure swing adsorption[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(6): 4475-4492. DOI:10.1002/er.5225.
- [34] SPATOLISANO E, RESTELLI F, MATICHECCHIA A, et al. Assessing opportunities and weaknesses of green hydrogen transport via LOHC through a detailed techno-economic analysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 703-717. DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.08.040.