

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA INCLUSÃO DA HETEROGENEIDADE DO SÓLIDO SOBRE O DESEMPENHO DE UM MODELO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM MÚLTIPLOS SÍTIOS

AUTORES:

Sarah Arvelos¹, Kayo Santana Barros², Lucienne Lobato Romanielo³
Bolsista FAPEMIG¹, Bolsista CNPq³, lucienne@ufu.br³

INSTITUIÇÃO:

¹⁻³Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

EFEITO DA INCLUSÃO DA HETEROGENEIDADE DO SÓLIDO SOBRE O DESEMPENHO DE UM MODELO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM MÚLTIPLOS SÍTIOS

Abstract

Due to the large number of relevant variables, the adsorption of multicomponent gas mixtures is a complex phenomenon. Since the early 20th century models have been proposed to describe the process and, in recent decades, in its theoretical development were assessed different ways of accounting the relative size of the molecules, lateral interactions and surface heterogeneity. Recently, Romanielo et al. (2015) showed the development of a modified multi-site occupancy model (MSOM-M) for segmented molecules using Guggenheim approximation for calculating the accessible microstates to the system together with the Bragg-Williams' approximation to describe the configurational energy. This homogeneous model was efficient to predict adsorption mixtures with highly non-ideal behavior at low pressures. In this study, the MSOM-M is compared with multi-site model of Nitta *et al.* (1980) – MSOM - to mixtures at high pressure. Moreover, a prediction methodology to surface energy distribution function is evaluated using the Homogeneous Distribution together the MSOM-M to represent the adsorption equilibrium of multicomponent systems. The evaluated systems are binary and ternary of interest in the natural gas industry and syngas. The experimental data were found in the available literature and are related to the adsorption on activated carbon and zeolite. The maximum likelihood method was used to estimate the parameters of the pure components and these parameters were used to predict the amounts of adsorbed gas mixtures. Once again, it was obtained a new evidence of superiority of MSOM-M over the MSOM. About the proposed heterogeneous model it was not able to offer more accurate predictions in a wide range of pressure compared to homogeneous models. The large number of parameters (5) appears as a barrier to the effective use of this model especially for cases where there are few experimental data evaluated for the isotherms of pure components. Another reason to the fail is the type of distribution function, but new studies are necessary to confirm this approach.

KEYWORDS: adsorption, multi-site occupancy model, isotherm, patchwise, high pressure

Introdução

Os primeiros modelos que representam o equilíbrio de adsorção são baseados em algumas simplificações no equacionamento que tornam a visão geral do processo muito ideal, como, por exemplo, na isoterma de Langmuir. Este modelo de adsorção em monocamada leva em consideração várias simplificações do fenômeno como as de que cada sítio adsorve uma única molécula, os sítios têm a mesma energia e não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (HILL, 1962). Um grande avanço na modelagem de isotermas de adsorção foi feita quando equações que levam em consideração as interações laterais entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos foram desenvolvidas. Apesar dessa inclusão, em relação aos adsorbatos gasosos, os modelos iniciais ainda tratavam as moléculas adsorvidas como gases não estruturados (CEROFOLINI e RUDZINSKI, 1997).

Honig e Muller (1962) apresentaram um trabalho no qual a teoria de Flory-Huggins foi modificada para se obter uma isoterma que considera um adsorbato puro como uma molécula segmentada com r segmentos. Neste modelo, os adsorbatos lineares têm r unidades iguais. Nos modelos anteriores, uma molécula podia ocupar um único sítio, mas neste modelo o ponto de vista foi modificado. Esta pequena modificação deu origem a um modelo de ocupação de múltiplos sítios, ou seja, uma molécula

pode ocupar mais de um sítio adsorativo. Nitta *et al.* (1984) estenderam o modelo de Honig e Muller (1962) para sistemas multicomponentes. A partir da função de partição Canônica, os autores desenvolveram um modelo levando em consideração as funções de partição interna e vibracional de uma molécula adsorvida, um fator combinatorial para elementos distinguíveis, uma energia de adsorção por molécula para as interações adsorvente-adsorbato e as interações adsorbato-adsorbato. Este modelo, que chamaremos aqui de MSOM (*Multi-site occupancy model*) foi desenvolvido para sólidos homogêneos e tem larga aplicação na literatura. A isoterma do modelo é representada pela Eq. (1) na qual r_i representa o número de segmentos da molécula i . Nesta equação, P é a pressão de equilíbrio, i e k são os índices reativos aos componentes da mistura, y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa, K_i é a constante de Henry, $\hat{\phi}_i^g$ é a fugacidade do componente i em mistura. θ_i é a fração de cobertura representada pela Equação (2) em que M indica a capacidade de adsorção do sólido. N_i é a quantidade adsorvida de i . R a constante universal dos gases, T a temperatura e u_{ik} a interação entre o par de moléculas i, k adsorvidas em sítios vizinhos. N_c representa o número de componentes da mistura.

$$y_i P K_i \hat{\phi}_i^g r_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-r_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\theta_i = \frac{r_i N_i}{M} \quad (2)$$

Recentemente, foi apresentada uma versão modificada do modelo MSOM chamada neste trabalho de MSOM-M (Romanielo et al., 2015). Nessa nova abordagem, o fator combinatorial foi avaliado utilizando a aproximação de Guggenheim ao invés da aproximação de Flory-Huggins e o campo médio de Bragg-Williams foi utilizado para calcular a energia configuracional média. O modelo mostrou-se como uma boa alternativa para representar sistemas binários e ternários adsorvidos que apresentam comportamento azeotrópico. Para misturas o modelo é representado como na Eq. (3). Nesta Eq., $\bar{b}_i$ é um parâmetro relativo ao número de pares em contato e pode ser obtido pela expressão $Z\bar{b}_i = r_i(Z-2)+2$. A fração de cobertura é definida como na Eq. (2).

$$y_i P K_i \hat{\phi}_i = \frac{\theta_i \left(1 - \sum_k \beta_k \theta_k\right)^{(r_i-1)}}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-\frac{1}{2} \bar{b}_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} r_i \sum_k \frac{\bar{b}_k}{RT} \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (3)$$

A adsorção é um fenômeno complexo porque muitas forças contribuem na determinação do potencial entre a fase *bulk* e o substrato. Na prática, os sítios têm diferentes energias, o que significa dizer que o sólido é energeticamente heterogêneo. Uma das formas mais simples e amplamente utilizada para se contabilizar esta topografia do sólido é pela teoria *patchwise*. Neste tipo de formulação, há uma distribuição discreta da energia de adsorção e admite-se que a superfície é formada de pequenas regiões (*patches*) nas quais a energia de adsorção é igual dentro do *patch* mas diferente das outras regiões. Uma maneira prática de se avaliar um modelo *patchwise* é pela utilização do procedimento adotado por Ritter et al. (1990). Considerando a probabilidade ou fração do sólido (p^k) com energia ε^k , de acordo com a Distribuição Uniforme:

$$\begin{cases} p^k = \frac{1}{\Delta\varepsilon} \Leftrightarrow \varepsilon_{\min} < \varepsilon^k < \varepsilon_{\max} \\ p^k = 0 \Leftrightarrow \varepsilon_{\min} > \varepsilon^k, \varepsilon^k > \varepsilon_{\max} \end{cases} \quad (4)$$

na qual $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{máx}} - \varepsilon_{\text{mín}}$ com $\varepsilon_{\text{mín}} = \bar{\varepsilon} - \sigma\sqrt{3}$ e $\varepsilon_{\text{máx}} = \bar{\varepsilon} + \sigma\sqrt{3}$. Nesta distribuição, a média ($\bar{\varepsilon}$) e o desvio padrão (σ) são representados pelas Eqs. (5-6). Logo, a energia de cada *patch* k pode ser escrita como na Eq. (7) na qual m indica o número de *patches*.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{\text{máx}} + \varepsilon_{\text{mín}}}{2} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{\varepsilon_{\text{máx}} - \varepsilon_{\text{mín}}}{2\sqrt{3}} \quad (6)$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{mín}} + \frac{\Delta\varepsilon}{m}(k-0,5) \quad (7)$$

Considerando a constante de equilíbrio de adsorção em uma região k em função da lei de Arrhenius (Eq. 8), pode-se obter o valor da constante de equilíbrio para cada *patch*:

$$K^{(k)} = K_0 \exp\left[\frac{\varepsilon^{(k)}}{RT}\right] = K_0 \exp[\varepsilon_{\text{mín}} + \Delta\varepsilon(k-0,5)] \quad (8)$$

Para obtenção da quantidade total adsorvida (N_T), utiliza-se a proposta de Ross and Oliver (1964), adotando-se a hipótese de distribuição discreta de energia (Eq. 9). Para a Distribuição Uniforme, as probabilidades de adsorção em cada sítio são iguais, correspondendo a 25%.

$$N_T = \sum_{k=1}^m n^k(T, P, \varepsilon^k) p^k \quad (9)$$

No trabalho de Ritter e colaboradores (1990), os autores utilizaram a Distribuição Uniforme a fim de estender a aplicação da isoterma de Fowler-Guggenheim para superfícies não-homogêneas. A sensibilidade paramétrica do modelo foi avaliada de forma teórica, contudo, nenhum sistema com dados experimentais foi avaliado. Romanielo *et al.* (1999) utilizaram a distribuição uniforme para uma variedade sistemas adsorvidos utilizando diferentes modelos locais para quatro *patches* de adsorção. De modo geral, o modelo *patchwise* melhorou a correlação dos dados experimentais de N_T .

De acordo com Sanchez-Varreti *et al.* (2012) existe a necessidade do desenvolvimento de modelos que descrevam ao mesmo tempo a adsorção em múltiplos sítios, as interações laterais e a topografia da superfícies. Uma rápida revisão bibliográfica confirma esta constatação e ressalta a grande aplicabilidade no projeto de processos de separação da indústria petrolífera e de gás natural. Em virtude do que foi apresentado, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o desempenho do MSOM-M estendido a superfícies heterogêneas com a distribuição *patchwise* via distribuição uniforme (HMSOM). Além disso, objetivou comparar o MSOM-M e o MSOM. Os sistemas adsorvidos envolvem gases de interesse na indústria do petróleo e gás.

Metodologia

Os parâmetros relativos aos modelos MSOM, MSOM-M e HMSOM foram regredidos para dados experimentais de isotermas de componentes puros selecionados na literatura disponível. O método de regressão foi o da Máxima Verossimilhança implementado em Fortran 90. Todos os sistemas de adsorção envolvem altas e/ou moderadas pressões. A Tabela 1 apresenta estes dados.

Para todos os modelos estudados foi atribuído o valor unitário para o parâmetro r_i da menor molécula do sistema e então determinados os parâmetros K_i , u_{ii} e M . Para demais moléculas o valor de M é fixo, o que torna o valor de r_i relativo à menor molécula. Para os modelos em questão, o número de

coordenação do *lattice* (Z) foi adotado igual a 4 e o coeficiente de fugacidade foi calculado com a equação de estado de Peng-Robinson. A partir dos parâmetros obtidos, foi feita a predição de certas misturas binárias e ternárias. Estes valores preditos foram comparados com os da literatura. As misturas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1 – Referência bibliográfica, sólido adsorvente, número de pontos experimentais (N_p), condições experimentais de temperatura e pressão e número indicador do componente ($N\#$)

Fonte	Sólido Pressão máxima [bar]	N#	N_p	T [K]
Reich <i>et al.</i> (1980)	Activated carbon 35.00	CH ₄ (1)	23	212,70
		CH ₄ (2)	25	301,40
		C ₂ H ₆ (3)	18	212,70
		C ₂ H ₆ (4)	16	301,40
		C ₂ H ₄ (5)	16	212,70
		C ₂ H ₄ (6)	16	301,40
Chen <i>et al.</i> (1990)	5A molecular sieve 55.16	H ₂ (7)	9	298,00
		CH ₄ (8)	8	298,00
		CO ₂ (9)	8	298,00
		CO (10)	5	298,00
Wu <i>et al.</i> (2005)	Activated carbon 141.52	H ₂ (11)	15	298,00
		N ₂ (12)	17	298,00
		CH ₄ (13)	17	298,00
		H ₂ (14)	13	313,00
		N ₂ (15)	17	313,00
		CH ₄ (16)	15	313,00
Talu <i>et al.</i> (1996)	5A zeolite 18.00	N ₂ (17)	10	296,15
		O ₂ (18)	10	296,15
DeGance <i>et al.</i> (1993)	Fruitland Wet Coal 136.00	N ₂ (19)	6	319,30
		CO ₂ (20)	5	319,30
		CH ₄ (21)	7	319,30
Sudibandriyo <i>et al.</i> (2003)	Dry activated carbon 10.00	N ₂ (22)	19	318,20
		CH ₄ (23)	12	318,20
		CO ₂ (24)	17	318,20

Para o uso dos modelos (MSOM, MSOM-M e HMSOM) foi necessária a adoção de uma regra de mistura. A equação adotada é representada pela Eq. (10). Os valores preditos e experimentais são comparados via desvio médio relativo (DMR) como na Eq (11) em que VAR representa a variável de interesse (P para os componentes puros e P e x_1 para as misturas) e os subscritos *cal* e *exp* representam os valores calculados e experimentais, respectivamente. x_1 é a fração adsorvida do componente 1.

$$u_{ik} = \frac{\frac{r_i}{r_k} u_{ii} + \frac{r_k}{r_i} u_{kk}}{\frac{r_i}{r_k} + \frac{r_k}{r_i}} \quad (10)$$

$$DMR(\%) = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{|VAR_i^{cal} - VAR_i^{exp}|}{VAR_i^{exp}} \times 100\% \quad (11)$$

Tabela 2 – Referência bibliográfica, misturas adsorvidas, número de pontos experimentais (N_p) e número identificador da mistura (N##)

Fonte	Mistura	N##	Np [-]
Reich et al. (1990)	C ₂ H ₆ (1)-CH ₄ (2) 212,7 K	1	14
	C ₂ H ₆ (1)-CH ₄ (2) 301,4 K	2	37
	C ₂ H ₄ (1)- CH ₄ (2) 212,7 K	3	13
	C ₂ H ₄ (1)- CH ₄ (2) 301,4 K	4	16
	C ₂ H ₆ (1)-C ₂ H ₄ (2) 212,7 K	5	3
	C ₂ H ₆ (1)-C ₂ H ₄ (2) 301,4 K	6	12
	C ₂ H ₄ (1)-CH ₄ (2)-C ₂ H ₆ (3) 212,7 K	7	5
	C ₂ H ₄ (1)-CH ₄ (2)-C ₂ H ₆ (3) 301,4 K	8	14
Chen et al. (1990)	CO(1)-H ₂ (2) – 9	9	13
	CH ₄ (1)-CO(2) – 10	10	5
	CO ₂ (1)-CO(2) – 11	11	5
Sudibandriyo <i>et al.</i> (2003)	CH ₄ (1)-N ₂ (2) – 12	12	7
	CH ₄ (1)-N ₂ (2)-CO ₂ (3) - 13	13	9
Talu et al. (1996)	N ₂ (1)-O ₂ (2) – 14	14	21
DeGance et al. (1993)	CH ₄ (1)-N ₂ (2) – 15	15	40
	CO ₂ (1)-CH ₄ (2) -16	16	20
	N ₂ (1)-CO ₂ (2) – 17	17	30
Wu et al. (2005)	CH ₄ (1)-N ₂ (2)-H ₂ (3) 298 K – 18	18	36
	CH ₄ (1)-N ₂ (2)-H ₂ (3) 313 K - 19	19	9

Resultados e Discussão

Os parâmetros obtidos para os modelos estudados são apresentados na Tabela 3. Uma rápida análise da mesma mostra que os modelos homogêneos são equivalentes no que tange à predição das isotermas dos componentes puros, inclusive, os parâmetros estimados são muito próximos. A capacidade de adsorção estimada para sólido, em geral, é similar comparando as obtidas pelos modelos homogêneos e heterogêneo, o que já era esperado, uma vez que o uso da discretização *patchwise* pretende ser uma ferramenta de reparametrização. Exceto para a adsorção em *Dry activated carbon*, as versões homogênea e heterogênea foram equivalentes para prever a isoterma dos componentes puros.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos referentes à correlação de misturas. Nesta Tabela, fica clara, novamente, a superioridade do modelo MSOM-M frente ao modelo MSOM, principalmente no que tange à fração molar da quantidade adsorvida do componente 1 (x_1) que tem uma incerteza média na medida de 5%. Quanto à quantidade total adsorvida, estes dois modelos foram praticamente equivalentes, considerando a incerteza na medida de 3% (SUDIBANDRYO *et al.*, 2003).

A versão heterogênea do MSOM-M (HMSOM) não foi capaz de prever satisfatoriamente o comportamento das misturas, ao contrário do resultado obtido por Romanielo *et al.* (1999). O grande número de parâmetros (5) mostra-se como uma limitação para o uso efetivo deste modelo, pois quando há poucos dados experimentais para a regressão dos parâmetros estes podem perder o significado físico, apesar do DMR de puros aceitável. Além disso, outra razão para a falha deste modelo é o fato de que a distribuição uniforme possa não condizer fisicamente com o fenômeno físico.

Conclusões

Em virtude do que foi exposto é possível concluir que o modelo de ocupação de múltiplos sítios de Romanielo *et al.* (2015) é superior ao modelo de Nitta *et al.* (1984) para adsorção de uma gama de sistemas gasosos multicomponentes adsorvidos a altas pressões. A discretização *patchwise* do MSOM-M em 4 *patches* via Distribuição Uniforme não aprimora a capacidade preditiva do modelo homogêneo em questão.

Tabela 3 – Parâmetros estimados para os modelos MSOM, MSOM-M e HMSOM e desvios médios relativos referentes à quantidade adsorvida

N#	MSOM				MSOM-M				HMSOM					
	r_i [-]	u/R [K]	K_i [bar ⁻¹]	DMR[%]	r_i [-]	u/R [K]	K_i [bar ⁻¹]	DMR[%]	K_{oi} [bar ⁻¹]	$\bar{\varepsilon} / k$ [K]	σ [K]	r_i [-]	u/R [K]	DMR [%]
M [mmol/g] = 291,2 à 212,7 K; 41,5 à 301,4 K para modelos homogêneos; 15,3 e 13,5 para HMSOM														
1	1,0	-3,0E+04	5,8E-02	0,9	1,0	-3,0E+04	5,8E-02	0,9	1,0E-01	1358,9	466,8	1,0	-2,3E+03	1,4
2	1,0	-4,5E+03	2,0E-02	1,9	1,0	-4,5E+03	2,0E-02	1,9	7,8E-03	796,1	515,5	1,0	-1,5E+03	1,1
3	14,5	1,3E+01	4,5E+00	4,3	19,3	1,1E+02	2,1E+00	14,9	2,3E+00	485,0	683,2	2,8	-1,5E+02	3,7
4	3,7	-1,5E+02	2,9E-01	1,6	4,0	-3,0E+02	3,3E-01	1,8	1,5E-01	1247,6	563,7	1,8	-1,1E+03	1,8
5	7,7	-3,9E+02	3,4E-02	0,7	9,9	-6,5E+02	3,7E+00	12,1	4,7E-01	209,9	188,4	2,0	-7,9E+02	0,6
6	2,4	-9,1E+02	2,0E-01	1,7	3,2	-6,4E+02	2,2E-01	0,9	1,0E-01	223,0	696,8	1,5	-1,4E+03	1,2
M [mmol/g] = 5,6 para modelos homogêneos; 4,8 para HMSOM														
7	1,0	-1,1E+03	4,2E-03	5,5	1,0	-1,1E+03	4,2E-03	5,5	4,2E-03	109,7	10,5	1,0	-7,9E+02	5,6
8	1,8	8,9E+01	1,3E-01	1,8	2,0	3,0E+02	9,1E-02	4,6	3,3E-02	19,7	752,5	2,0	6,5E+02	0,3
9	1,0	-2,4E+03	1,2E+02	2,7	1,0	-1,0E+03	7,0E+00	2,6	4,2E+00	871,1	591,4	1,0	-1,3E+03	2,7
10	1,2	-8,0E+02	4,1E-01	0,6	1,3	-7,7E+02	4,0E-01	1,4	6,7E-02	25,3	1097,1	1,2	-4,7E+02	0,7
M [mmol/g] = 12,1 para modelos homogêneos; 11,7 para HMSOM														
11	1,0	1,0E+03	2,5E-03	2,1	1,0	1,0E+03	2,5E-03	2,1	1,9E-03	46,8	12,0	1,0	1,1E+03	2,1
12	1,8	5,9E+01	2,3E-02	2,9	3,4	3,6E+02	2,1E-02	3,6	1,1E-03	1079,2	654,1	1,7	5,6E+02	2,4
13	2,4	2,6E+02	7,4E-02	2,8	2,3	2,9E+02	7,4E-02	4,8	8,8E-03	561,9	522,0	3,8	6,8E+02	3,6
14	1,0	1,0E+03	3,1E-03	3,2	1,0	1,0E+03	3,1E-03	3,2	1,4E-03	64,6	619,8	1,0	6,5E+02	2,1
15	1,7	1,1E+02	2,8E-02	1,5	1,6	5,4E+01	2,8E-02	1,7	1,8E-02	637,4	370,4	2,3	4,9E+02	1,6
16	1,1	-1,3E+02	9,1E-02	1,2	1,3	6,3E+01	8,8E-02	1,8	2,0E-02	1093,4	545,6	1,0	5,1E+02	1,0
M [mmol/g] = 13,9 para modelos homogêneos; 6,61 para HMSOM														
17	1,0	-2,9E+03	7,2E-02	2,0	1,0	-2,9E+03	7,2E-02	2,0	3,0E-02	59,8	169,6	1,0	-8,1E+03	2,0
18	1,2	-6,9E+02	1,5E-02	0,7	1,3	-6,0E+02	1,5E-02	0,8	2,7E-03	540,9	298,6	2,3	-5,0E+02	1,7
M [mmol/g] = 2,2 para modelos homogêneos; 2,7 para HMSOM														
19	1,0	-1,2E+03	4,2E-03	0,6	1,0	-1,2E+03	4,2E-03	0,6	2,4E-03	290,3	416,0	1,0	-6,2E+02	0,7
20	1,1	-2,9E+02	6,5E-02	0,1	1,1	-3,1E+02	6,5E-02	0,2	4,0E-02	789,5	144,0	1,1	2,0E+02	1,8
21	1,4	-2,5E+02	2,4E-02	0,2	1,4	-3,1E+02	2,4E-02	0,4	7,6E-03	178,4	726,7	1,6	-4,5E+02	0,7
M [mmol/g] = 9,4 para modelos homogêneos; 16,0 para HMSOM														
22	1,0	-8,1E+02	2,3E-02	0,5	1,0	-8,1E+02	2,3E-02	0,5	1,7E-03	2655,3	770,3	1,0	-4,2E+02	1,9
23	1,0	-6,9E+02	7,2E-02	2,4	1,1	-2,8E+02	5,9E-02	4,7	1,2E-02	1874,8	708,2	1,0	-9,3E+02	8,8
24	1,0	-1,0E+03	8,0E-01	11,9	0,2	-6,1E+03	1,9E-01	1,9	8,5E-02	130,8	687,7	1,0	-5,5E+02	9,4

Tabela 4 – Resultados obtidos expressos em termos de desvio médio relativo para a predição de adsorção de misturas

N##	DMR [%] MSOM		DMR [%] MSOM-M		DMR [%] HMSOM	
	x_I	N_T	x_I	N_T	x_I	N_T
1	5,12	5,77	4,03	5,18	7,22	21,05
2	14,64	20,12	14,13	20,36	12,22	85,62
3	48,52	10,02	21,35	29,78	85,15	23,58
4	2,47	2,55	2,85	4,04	7,64	5,82
5	81,41	12,42	7,12	13,16	86,66	70,18
6	14,6	8,77	13,85	7,17	98,63	71,52
7	35,24	27,36	18,55	44,78	41,57	4,79
8	121,19	11,57	15,19	10,91	9,79	4,03
9	11,13	4,16	11,06	4	2,62	9,96
10	6,52	2,38	8,52	2,16	2,48	6,94
11	5,56	10,71	1,21	15,41	19,25	20,74
12	5,85	20,14	6,77	19,44	4,62	24,61
13	4,41	21,7	4,7	21,21	47,72	13,00
14	2,39	4,11	2,19	4,02	95,06	18,82
15	3,58	3,46	6,06	6	8,80	5,67
16	20,24	7,84	2,09	5,9	38,78	47,17
17	13,89	13,26	8,79	6,17	6,88	32,26
18	1,3	13,96	1,96	16,52	11,33	7,42
19	0,58	7,02	0,65	7,96	7,49	6,77
Média	20,98105	10,91158	7,951053	12,85105	31,25842	25,26053

Agradecimentos Ao CNPQ e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- CEROFOLINI, G. F.; W. RUDZINSKI: Studies in Surface Science and Catalysis, v. 104, p. 1-103, 1997.
- CHEN, Y. D.; RITTER, J. A.; YANG, R. T. Nonideal adsorption from multicomponent gas mixtures at elevated pressures on a 5A molecular sieve. *Chem. Eng. Sci.*, v. 45, p. 2877-2984, 1990.
- DEGANCE, A. E.; MORGAN, W. D.; YEE, D. High pressure adsorption of methane, nitrogen and carbon dioxide on coal substrates. *Fluid Phase Equilib.*, v. 82, p. 215-224, 1993.
- HILL, T.L.: An introduction to statistical thermodynamics. A-Wesley Publishing Company, London, 1962.
- HONIG, J. M., MUELLER, C.R.: Adaptation of lattice vacancy theory to gas adsorption phenomena. *J. Phys. Chem.*, v. 66, p. 1305-1308, 1962.
- NITTA, T., SHIGETOMI, T., KURO-OKA, M.E., KATAYAMA, T. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 17, p. 39-44, 1984.
- REICH, R.; ZIEGLER, W. T.; ROGERS, K. A. Adsorption of methane, ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon dioxide on activated carbon at 212-301 K and pressures to 35 atmospheres. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 19, p. 336-344, 1980.
- RITTER, J. A.; KAPOOR, A.; YANG, R. T. Localized Adsorption with Lateral Interaction on Random and Patchwise Heterogeneous Surfaces. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 6785-6791, 1990.
- ROMANIELO, L. L.; ARVELOS, S.; TAVARES, F. W.; RAJAGOPAL, K. *Adsorption*, v. 21, p. 3-16, 2015.
- ROMANIELO, L. L. *Modelagem matemática da adsorção gasosa*. Tese (Doutorado) UNICAMP: Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 1999.
- ROSS, R.; OLIVER, J. P. *On Physical Adsorption*, Interscience Pub., N.Y., 1964.
- SÁNCHEZ-VARRETI, F. O.; GARCÍA, G. D.; RAMIREZ-PASTOR, A. J. Modeling multilayer adsorption of interacting polyatomic species on heterogeneous surfaces. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, p. 391, v. 1158-1165, 2012.
- SUDIBANDRIYO, M., PAN, Z.; FITZGERALD, J. E., ROBINSON JR, R. L.; GASEM, K. A. M. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa. *Langmuir*, v. 19, p. 5323-5331, 2003.
- TALU, O.; LI, J.; KUMAR, R.; MATHIAS, P. M.; MOYER JR, J. D.; SCHORK, J. M. Meas. and analysis of oxygen/nitrogen/5A-zeolite adsorption equilibria for air separation. *Gas. Sep. Purif.*, v. 10, p. 149-159, 1996.
- WU, Q.; ZHOU, L.; WU, J.; ZHOU, Y. Adsorption Equilibrium of the mixture CH₄+N₂+H₂ on activated carbon. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, 635-642, 2005.