

Microkinetic modeling and reduced rate expression of the water-gas shift reaction on nickel

Thiago P. Carvalho¹, Rafael C. Catapan ^{*1}, Amir A. M. Oliveira², and Dionisios G. Vlachos³

¹Joinville Center of Technology, Federal University of Santa Catarina, 89218-035, Joinville, SC, Brazil

²Department of Mechanical Engineering, Federal University of Santa Catarina, 88040-900, Florianopolis, SC, Brazil

³Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Catalysis Center for Energy Innovation and Center for Catalytic Science and Technology, University of Delaware, Newark, DE 19716-3110, USA

*rafael.catapan@ufsc.br

1 Lateral Interactions between adsorbates

Table 1 shows the effective DFT-calculated binding energies of adsorbates in the presence of a co-adsorbate.

Table 1: Effective binding energies of adsorbates in the presence of a co-adsorbates

Species affected	Binding energy, eV		
	Single adsorbate	adsorbate CO	adsorbate H
H ₂ O	-0.47	-0.7	-0.28
OH	-3.34	-2.59	-2.94
O	-4.81	-4.05	-4.48
H	-2.77	-2.67	-2.75
CO	-2.09	-1.3	-1.99
COOH	-2.45	-1.34	-1.65

2 Microkinetic model parameters

A complete list of reactions and thermochemistry data for the full and reduced WGS mechanism are available as a separate files in Chemkin-compatible format (surf.inp and surf_reduced.inp).

3 Link to source code

A link to the GitHub repository containing the Python PFR source code and an workable example of the case presented in the manuscript can be found in the Download section of our research group website (<http://rcatapan.joinville.ufsc.br/>).

4 Coverage lookup table

The data below comprises the coverages for the most abundant surface species (CO(S) and H(S)) obtained for different reactor temperatures and inlet compositions. The CO:H₂O ratio at the inlet was varied from 1:10 to 10:1.

```

#CO:H2O ratio = 1:10
#CO coverage, H coverage, Temperature [K]
0.117845 0.671014 573.15
0.112565 0.655936 583.354
0.107365 0.640284 593.558
0.102237 0.624171 603.762
0.0971717 0.607713 613.966
0.0921543 0.59103 624.17
0.0871636 0.574248 634.374
0.0821674 0.55751 644.579
0.0771167 0.540981 654.783
0.0719405 0.524857 664.987
0.0665399 0.509369 675.191
0.0607875 0.494778 685.395
0.0545368 0.481343 695.599
0.0476597 0.469243 705.803
0.0401379 0.458436 716.007
0.0322504 0.448432 726.211
0.0247522 0.438154 736.415
0.0185709 0.426442 746.619
0.0140643 0.41296 756.823
0.0109509 0.398179 767.028
0.00879158 0.382736 777.232
0.00724914 0.367108 787.436
0.00610676 0.351601 797.64
0.00522992 0.336403 807.844
0.00453475 0.321627 818.048
0.00396795 0.307343 828.252
0.00349505 0.293588 838.456
0.0030932 0.280382 848.66
0.00274691 0.267734 858.864
0.00244535 0.255642 869.068
0.00218071 0.244099 879.272
0.00194719 0.233094 889.477
0.00174035 0.222613 899.681
0.00155663 0.212639 909.885
0.00139316 0.203155 920.089
0.00124752 0.194142 930.293

```

0.00111767 0.185583 940.497
 0.00100183 0.177457 950.701
 0.000898441 0.169745 960.905
 0.000806151 0.162427 971.109
 0.000723747 0.155487 981.313
 0.000650154 0.148903 991.517
 0.000581863 0.142661 1001.72
 0.000523378 0.13674 1011.93
 0.00047111 0.131124 1022.13
 0.00042438 0.125798 1032.33
 0.000382587 0.120745 1042.54
 0.000345193 0.115952 1052.74
 0.000311717 0.111403 1062.95
 0.000281734 0.107086 1073.15

#CO:H2O ratio = 2:9

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.138411 0.645811 573.15
 0.133156 0.630712 583.354
 0.127955 0.615121 593.558
 0.1228 0.59915 603.762
 0.117684 0.582912 613.966
 0.112594 0.566519 624.17
 0.107516 0.55009 634.374
 0.102427 0.533752 644.579
 0.0972945 0.517653 654.783
 0.0920678 0.501968 664.987
 0.0866772 0.486908 675.191
 0.0810296 0.472713 685.395
 0.0750118 0.459643 695.599
 0.068504 0.447924 705.803
 0.0614101 0.437682 716.007
 0.053715 0.428832 726.211
 0.0455819 0.420965 736.415
 0.0374662 0.413271 746.619
 0.0300872 0.404696 756.823
 0.0240606 0.394474 767.028
 0.0195125 0.382565 777.232

0.0161731	0.369443	787.436
0.0136888	0.355664	797.64
0.0117828	0.341653	807.844
0.0102701	0.327693	818.048
0.00903279	0.313963	828.252
0.00799515	0.300575	838.456
0.00710764	0.287598	848.66
0.00633722	0.275074	858.864
0.00566121	0.263026	869.068
0.00506352	0.251463	879.272
0.00453238	0.24039	889.477
0.0040588	0.229802	899.681
0.00363569	0.219691	909.885
0.00325723	0.210048	920.089
0.00291854	0.200858	930.293
0.00261541	0.192108	940.497
0.00234413	0.183782	950.701
0.00210142	0.175865	960.905
0.00188433	0.168339	971.109
0.00169021	0.161188	981.313
0.00151669	0.154395	991.517
0.00135571	0.147948	1001.72
0.00121771	0.141823	1011.93
0.00109439	0.136008	1022.13
0.000984197	0.130487	1032.33
0.000885716	0.125246	1042.54
0.000797684	0.12027	1052.74
0.000718969	0.115546	1062.95
0.00064856	0.111059	1073.15

#CO:H2O ratio = 3:8

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.150745	0.630769	573.15
0.145533	0.615639	583.354
0.140361	0.600064	593.558
0.135223	0.584154	603.762
0.130109	0.56802	613.966
0.125012	0.551771	624.17

0.119919	0.535517	634.374
0.114814	0.519379	644.579
0.109671	0.503489	654.783
0.104452	0.488008	664.987
0.0991067	0.473124	675.191
0.0935633	0.459057	685.395
0.0877367	0.446045	695.599
0.0815352	0.434309	705.803
0.0748794	0.423993	716.007
0.0677338	0.415096	726.211
0.0601485	0.4074	736.415
0.0523101	0.40044	746.619
0.0445741	0.393521	756.823
0.0374223	0.385867	767.028
0.031284	0.376896	777.232
0.0263356	0.366455	787.436
0.0224738	0.354796	797.64
0.0194573	0.34235	807.844
0.0170498	0.329521	818.048
0.0150726	0.316609	828.252
0.0134059	0.303815	838.456
0.0119712	0.291269	848.66
0.0107168	0.279054	858.864
0.00960773	0.267222	869.068
0.00861986	0.255803	879.272
0.00773569	0.244814	889.477
0.00694209	0.234264	899.681
0.00622878	0.224155	909.885
0.00558734	0.214481	920.089
0.00501061	0.205237	930.293
0.00449234	0.196413	940.497
0.00402698	0.187997	950.701
0.00360947	0.179978	960.905
0.00323523	0.172341	971.109
0.00290004	0.165073	981.313
0.00260006	0.158159	991.517
0.00232181	0.151588	1001.72
0.00208294	0.145337	1011.93

0.0018695 0.139396 1022.13
 0.00167882 0.133751 1032.33
 0.00150851 0.128387 1042.54
 0.00135639 0.12329 1052.74
 0.0012205 0.118448 1062.95
 0.00109909 0.113847 1073.15

#CO:H2O ratio = 4:7

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.159612 0.619995 573.15
 0.154441 0.604838 583.354
 0.1493 0.589268 593.558
 0.144184 0.573396 603.762
 0.139085 0.557329 613.966
 0.133996 0.541172 624.17
 0.128906 0.525032 634.374
 0.123803 0.50902 644.579
 0.118666 0.493261 654.783
 0.113467 0.477896 664.987
 0.108165 0.463097 675.191
 0.102707 0.449062 685.395
 0.097026 0.436007 695.599
 0.0910505 0.424138 705.803
 0.0847185 0.413604 716.007
 0.0779992 0.404432 726.211
 0.070919 0.396482 736.415
 0.0635864 0.38942 746.619
 0.0562062 0.382754 756.823
 0.0490688 0.375901 767.028
 0.0424904 0.368324 777.232
 0.0367216 0.359669 787.436
 0.0318683 0.349848 797.64
 0.0278784 0.339025 807.844
 0.0246042 0.327503 818.048
 0.0218783 0.315601 828.252
 0.0195603 0.303584 838.456
 0.0175493 0.29164 848.66
 0.0157771 0.279895 858.864

0.0141978	0.268432	869.068
0.0127801	0.257304	879.272
0.011502	0.246543	889.477
0.010347	0.236168	899.681
0.00930241	0.22619	909.885
0.00835773	0.216612	920.089
0.00750413	0.207433	930.293
0.00673371	0.198648	940.497
0.00603933	0.190251	950.701
0.0054144	0.182231	960.905
0.00485277	0.17458	971.109
0.0043487	0.167285	981.313
0.00389686	0.160334	991.517
0.0034776	0.153722	1001.72
0.00311707	0.14742	1011.93
0.00279478	0.141425	1022.13
0.00250685	0.135721	1032.33
0.00224972	0.130297	1042.54
0.00202015	0.125139	1052.74
0.00181521	0.120235	1062.95
0.00163226	0.115572	1073.15

#CO:H2O ratio = 5:6

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.166549	0.611589	573.15
0.161414	0.59641	583.354
0.156304	0.580843	593.558
0.151211	0.564997	603.762
0.14613	0.548979	613.966
0.141053	0.53289	624.17
0.135973	0.516832	634.374
0.130878	0.50091	644.579
0.125753	0.485238	654.783
0.120576	0.469944	664.987
0.115316	0.455181	675.191
0.109931	0.441124	685.395
0.104368	0.427969	695.599
0.0985728	0.415904	705.803

0.0924953	0.405074	716.007
0.0861112	0.395525	726.211
0.0794389	0.38716	736.415
0.0725555	0.379723	746.619
0.065603	0.372825	756.823
0.058776	0.366004	767.028
0.0522899	0.358824	777.232
0.0463377	0.350949	787.436
0.0410459	0.342203	797.64
0.0364524	0.332584	807.844
0.0325141	0.322228	818.048
0.0291366	0.311355	828.252
0.0262111	0.300199	838.456
0.0236408	0.288967	848.66
0.0213525	0.277813	858.864
0.0192948	0.266844	869.068
0.017432	0.256132	879.272
0.0157395	0.245723	889.477
0.0141989	0.235647	899.681
0.0127963	0.225922	909.885
0.0115203	0.216556	920.089
0.010361	0.207555	930.293
0.00930967	0.198918	940.497
0.00835805	0.190642	950.701
0.00749842	0.182721	960.905
0.0067234	0.175148	971.109
0.00602597	0.167915	981.313
0.00539942	0.16101	991.517
0.0048175	0.154435	1001.72
0.00431595	0.148157	1011.93
0.00386719	0.142175	1022.13
0.00346602	0.136479	1032.33
0.00310766	0.131056	1042.54
0.0027877	0.125894	1052.74
0.00250214	0.120982	1062.95
0.00224731	0.116308	1073.15

#CO:H2O ratio = 6:5

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.172252	0.604696	573.15
0.16715	0.589498	583.354
0.162068	0.573932	593.558
0.156998	0.558107	603.762
0.151935	0.542126	613.966
0.146872	0.52609	624.17
0.141803	0.510096	634.374
0.13672	0.494241	644.579
0.13161	0.47863	654.783
0.126456	0.463378	664.987
0.121235	0.448619	675.191
0.115915	0.434507	685.395
0.110455	0.421212	695.599
0.104813	0.408904	705.803
0.0989493	0.397719	716.007
0.0928455	0.387715	726.211
0.0865152	0.37883	736.415
0.0800181	0.370863	746.619
0.0734603	0.363497	756.823
0.0669854	0.356353	767.028
0.0607479	0.349068	777.232
0.0548885	0.341352	787.436
0.0495062	0.333038	797.64
0.0446503	0.324072	807.844
0.0403207	0.314506	818.048
0.0364779	0.304463	828.252
0.0330606	0.294103	838.456
0.030001	0.283595	848.66
0.0272389	0.273084	858.864
0.0247272	0.262685	869.068
0.0224317	0.252477	879.272
0.0203278	0.242517	889.477
0.018398	0.23284	899.681
0.0166285	0.223469	909.885
0.0150083	0.214418	920.089
0.0135275	0.205696	930.293
0.0121774	0.197305	940.497

0.0109494 0.189246 950.701
 0.00983526 0.181515 960.905
 0.00882694 0.174108 971.109
 0.00791652 0.16702 981.313
 0.00709628 0.160242 991.517
 0.00633317 0.153778 1001.72
 0.00567357 0.147594 1011.93
 0.00508246 0.141694 1022.13
 0.0045534 0.136068 1032.33
 0.00408038 0.130705 1042.54
 0.00365781 0.125594 1052.74
 0.00328055 0.120727 1062.95
 0.00294387 0.116091 1073.15

#CO:H2O ratio = 7:4

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.177098 0.598851 573.15
 0.172025 0.583638 583.354
 0.166968 0.568072 593.558
 0.16192 0.552264 603.762
 0.156874 0.536315 613.966
 0.151826 0.520322 624.17
 0.14677 0.504378 634.374
 0.141699 0.488575 644.579
 0.136605 0.473008 654.783
 0.131475 0.457778 664.987
 0.126291 0.443001 675.191
 0.121031 0.428808 685.395
 0.115664 0.415342 695.599
 0.110158 0.402752 705.803
 0.104485 0.391161 716.007
 0.0986297 0.380631 726.211
 0.0926022 0.371129 736.415
 0.0864488 0.362504 746.619
 0.0802513 0.354502 756.823
 0.0741181 0.346811 767.028
 0.0681648 0.339127 777.232
 0.0624934 0.331211 787.436

0.0571773	0.322915	797.64
0.0522563	0.314183	807.844
0.0477394	0.305034	818.048
0.0436122	0.295538	828.252
0.0398446	0.285797	838.456
0.0363987	0.275926	848.66
0.0332357	0.266036	858.864
0.0303216	0.256223	869.068
0.0276295	0.246562	879.272
0.0251393	0.237108	889.477
0.022836	0.227899	899.681
0.0207081	0.218959	909.885
0.0187462	0.210303	920.089
0.0169417	0.201942	930.293
0.0152867	0.193881	940.497
0.0137732	0.186121	950.701
0.0123932	0.178662	960.905
0.0111388	0.1715	971.109
0.0100016	0.164633	981.313
0.00897335	0.158055	991.517
0.00801441	0.151774	1001.72
0.00718265	0.145752	1011.93
0.00643559	0.139996	1022.13
0.00576571	0.1345	1032.33
0.0051659	0.129255	1042.54
0.00462945	0.12425	1052.74
0.00415011	0.119478	1062.95
0.0037221	0.114928	1073.15

#CO:H2O ratio = 8:3

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.181311	0.593779	573.15
0.176266	0.578551	583.354
0.171232	0.562987	593.558
0.166204	0.547193	603.762
0.161175	0.53127	613.966
0.156142	0.515313	624.17
0.151099	0.499411	634.374

0.146042 0.483649 644.579
0.140964 0.468113 654.783
0.135856 0.452891 664.987
0.130709 0.438079 675.191
0.125505 0.423784 685.395
0.120224 0.410124 695.599
0.114846 0.397217 705.803
0.109349 0.385168 716.007
0.103723 0.37404 726.211
0.0979769 0.363821 736.415
0.0921441 0.354408 746.619
0.0862857 0.345609 756.823
0.0804818 0.337182 767.028
0.074817 0.328884 777.232
0.0693649 0.320522 787.436
0.0641781 0.311975 797.64
0.0592857 0.303196 807.844
0.0546974 0.294189 818.048
0.050409 0.284997 828.252
0.0464075 0.275683 838.456
0.042675 0.266317 848.66
0.0391919 0.256972 858.864
0.0359391 0.247714 869.068
0.0329003 0.238601 879.272
0.0300623 0.229677 889.477
0.0274151 0.220973 899.681
0.0249505 0.212511 909.885
0.0226618 0.204307 920.089
0.0205428 0.196369 930.293
0.0185872 0.188702 940.497
0.0167885 0.181308 950.701
0.0151396 0.174189 960.905
0.0136331 0.167341 971.109
0.0122613 0.160763 981.313
0.0110158 0.154451 991.517
0.00985049 0.148417 1001.72
0.00883568 0.142618 1011.93
0.0079216 0.137068 1022.13

0.00709995	0.13176	1032.33
0.00636269	0.126686	1042.54
0.00570218	0.12184	1052.74
0.00511117	0.117213	1062.95
0.00458287	0.112797	1073.15

#CO:H2O ratio = 9:2

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.18504	0.589298	573.15
0.180019	0.574059	583.354
0.175007	0.558495	593.558
0.169998	0.542714	603.762
0.164986	0.526814	613.966
0.159966	0.510888	624.17
0.154937	0.49502	634.374
0.149893	0.479291	644.579
0.144831	0.463776	654.783
0.139747	0.44855	664.987
0.134634	0.433691	675.191
0.129484	0.419279	685.395
0.124286	0.405402	695.599
0.119028	0.392147	705.803
0.113699	0.379593	716.007
0.108294	0.367791	726.211
0.102819	0.356747	736.415
0.0972973	0.346403	746.619
0.0917699	0.336636	756.823
0.0862902	0.327282	767.028
0.0809147	0.318169	777.232
0.0756928	0.30916	787.436
0.0706604	0.300165	797.64
0.0658389	0.291141	807.844
0.0612381	0.282086	818.048
0.05686	0.273021	828.252
0.0527021	0.263977	838.456
0.0487595	0.25499	848.66
0.0450261	0.2461	858.864
0.0414953	0.237343	869.068

0.0381613	0.228751	879.272
0.0350186	0.220351	889.477
0.0320627	0.212165	899.681
0.0292901	0.204208	909.885
0.0266972	0.19649	920.089
0.0242805	0.189017	930.293
0.0220361	0.181792	940.497
0.0199595	0.174818	950.701
0.0180451	0.168093	960.905
0.0162868	0.161616	971.109
0.0146776	0.155385	981.313
0.01321	0.149397	991.517
0.0118318	0.143668	1001.72
0.0106262	0.13815	1011.93
0.0095365	0.13286	1022.13
0.00855407	0.127795	1032.33
0.00767024	0.122946	1042.54
0.00687662	0.118309	1052.74
0.00616515	0.113876	1062.95
0.00552817	0.10964	1073.15

#CO:H2O ratio = 10:1

#CO coverage, H coverage, Temperature [K]

0.188385	0.585285	573.15
0.183387	0.570035	583.354
0.178395	0.554473	593.558
0.173403	0.538702	603.762
0.168407	0.522823	613.966
0.163401	0.506923	624.17
0.158384	0.491085	634.374
0.153354	0.475382	644.579
0.148308	0.459881	654.783
0.143246	0.444643	664.987
0.138167	0.429727	675.191
0.133069	0.415188	685.395
0.12795	0.401079	695.599
0.122807	0.387452	705.803
0.117639	0.374352	716.007

0.112448 0.361811 726.211
0.107238 0.349841 736.415
0.102024 0.338424 746.619
0.0968265 0.327512 756.823
0.091671 0.317032 767.028
0.0865869 0.306905 777.232
0.0816011 0.297057 787.436
0.0767354 0.287434 797.64
0.0720063 0.278005 807.844
0.0674249 0.268753 818.048
0.0629993 0.259675 828.252
0.0587351 0.250774 838.456
0.0546367 0.242057 848.66
0.0507076 0.233532 858.864
0.0469507 0.225209 869.068
0.0433683 0.217095 879.272
0.0399622 0.209197 889.477
0.0367337 0.201523 899.681
0.0336835 0.194078 909.885
0.0308118 0.186863 920.089
0.0281182 0.179882 930.293
0.0256013 0.173133 940.497
0.0232586 0.166616 950.701
0.0210867 0.160329 960.905
0.0190811 0.15427 971.109
0.0172362 0.148434 981.313
0.0155453 0.142821 991.517
0.0139509 0.137448 1001.72
0.0125495 0.132262 1011.93
0.011278 0.127286 1022.13
0.0101276 0.122514 1032.33
0.00908953 0.117941 1042.54
0.00815484 0.113562 1052.74
0.00731491 0.109371 1062.95
0.00656139 0.105362 1073.15