

CÁC QUÁ TRÌNH DEHYDRO VÀ HYDRO HÓA

Các quá trình hóa học liên quan tới sự tách các nguyên tử hydro ra khỏi hợp chất hữu cơ được hiểu là quá trình dehydro hóa. Quá trình hydro hóa (hay là hydrogen hóa) bao gồm mọi chuyển hóa trong hợp chất hữu cơ dưới tác dụng của hydro phân tử. Trong nhiều trường hợp, sự hydro hóa dẫn đến sự khử các chất chứa oxy, còn sự dehydro hóa thì oxy hóa chúng.

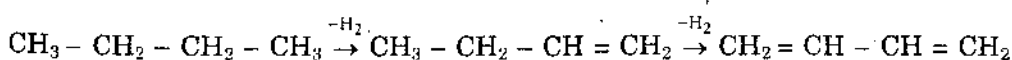
Các quá trình dehydro hóa và hydro hóa có một ý nghĩa rất quan trọng trong công nghiệp. Các hợp chất không no nhận được nhờ quá trình dehydro hóa là những chất có giá trị lớn dùng làm nguyên liệu sản xuất các chất tổng hợp và các chất dẻo (butadien-1,3; izopren; styren), cũng như một vài andehyt và xeton (formaldehyd, axeton, metyletylxeton). Dựa vào các phản ứng oxy hóa sẽ tổng hợp được xyclohexan và các dẫn xuất của nó, nhiều amin (anilin, hexametylen diamin), rượu (n-propanol, n-butanol và các rượu cao phân tử khác). Các quá trình hydro hóa cũng được dùng để hydrogen hóa chất béo và điều chế nhiên liệu lỏng nhân tạo (hydro crezin, riformin, hydrogen hóa than, ...). Thông thường, các phản ứng hydro hóa và dehydro hóa là các giai đoạn của các quá trình tổng hợp nhiều giai đoạn các hợp chất hữu cơ có giá trị như: monome, chất hoạt động bề mặt...

Qui mô sản xuất một vài sản phẩm của quá trình dehydro hóa và hydro hóa có thể thấy được qua số liệu sau của quá trình sản xuất chúng ở Mỹ (tính bằng triệu tấn): styren 3,5+4,0; formaldehyd 3,0; butadien-1,3: 1,2; xyclo - hexan 1,0; anilin 0,4; hexametylen diamin 0,35; izopren 0,3.

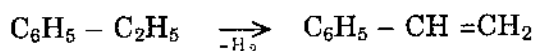
3.1. PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG DEHYDRO HÓA

Các phản ứng điển hình nhất của quá trình dehydro hóa có thể phân loại theo dạng liên kết giữa các nguyên tử mà từ chúng hydro được tách ra (sự dehydro hóa liên kết C-C; C-O; C-N).

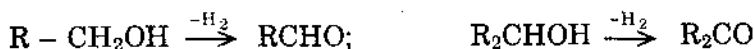
Đối với quá trình hydro hóa liên kết C-C của parafin sẽ tạo thành các hợp chất liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ -, và khi tiếp tục phản ứng sẽ tạo thành các dien:



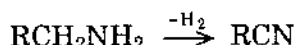
Các mạch nhánh của hợp chất thơm cũng có thể dehydro hóa tạo ra các chất dạng styren;



Quá trình dehydro hóa theo liên kết C-O đặc trưng đối với các rượu bậc I và bậc II, tạo thành tương ứng các aldehyt và xeton:

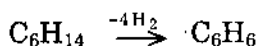


Còn sự dehydro hóa theo liên kết C - N là quá trình tách hydro ra khỏi amin bậc I và tạo thành nitril



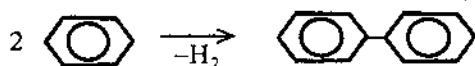
Trong tất cả các phản ứng trên đây, vị trí ban đầu của các nguyên tử trong mạch sẽ được bảo toàn nhưng có một số quá trình dehydro hóa xảy ra sẽ biến đổi nó.

Quá trình dehydro hóa đóng vòng có giá trị quan trọng, khi đó từ các parafin mạch vòng nhờ vào quá trình này sẽ nhận được hydro cacbon thơm:



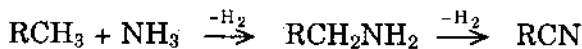
Đây là một phương pháp quan trọng để thơm hóa các phân đoạn nhẹ của dầu hỏa (xem Chương 1).

Dạng khác của phản ứng dehydro hóa là quá trình dehydro ngưng tụ dẫn đến sự tạo thành các hợp chất đi và đa nhân:

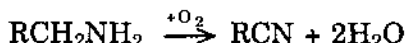
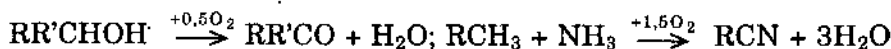


và tất nhiên có thể tạo thành các hydro cacbon ngưng tụ cao phân tử. Quá trình tách loại than cốc khi nhiệt phân các sản phẩm dầu hỏa và khí được giải thích là do xảy ra quá trình dehydro ngưng tụ.

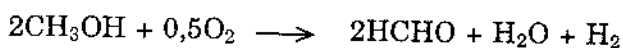
Dạng khác của quá trình dehydro ngưng tụ là tổng hợp các amin và nitril từ hydrocacbon và amoniac, khi đó liên kết C - N được hình thành.



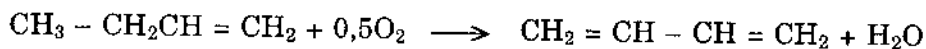
Nhiều trường hợp trong số các chuyển hóa đã chỉ ra ở trên có thể thực hiện dựa vào phản ứng oxy hóa, ví dụ như sự tổng hợp các hợp chất carbonyl từ rượu, tổng hợp nitril từ hydrocacbon và amoniac, tổng hợp nitril từ amin:



Đôi khi các phản ứng trên có thể tiến hành với một lượng oxy không đủ, khi đó xảy ra đồng thời cả hai quá trình hydro hóa và dehydro hóa:



Trong các trường hợp khác, lượng oxy thậm chí nhiều hơn so với yêu cầu theo phương trình phản ứng nhưng phản ứng vẫn diễn ra theo dehydro hóa:



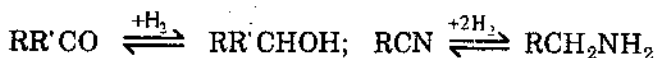
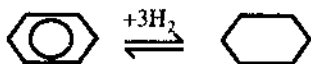
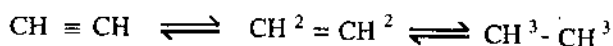
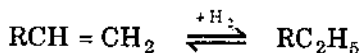
Dạng này được gọi là sự dehydro hóa. Chúng được coi là phản ứng trung gian giữa quá trình oxy hóa và dehydro hóa, đôi khi nó gần với quá trình oxy hóa hơn, và khó phân biệt được ranh giới chính xác giữa quá trình oxy hóa và dehydro hóa.

3.2. PHÂN LOẠI PHẢN ỨNG HYDRO HÓA

Các phản ứng hydro hóa (hay là hydrogen hóa) có thể chia thành ba nhóm:

- 1- Phản ứng cộng hợp của hydro theo các liên kết không no.
- 2- Sự tác dụng của hydro kèm theo sự tách loại nước hay các chất không chứa cacbon khác
- 3- Phản ứng với hydro kèm theo sự phân hủy liên kết $\text{C} - \text{C} -$ (sự hydro hóa cắt mạch).

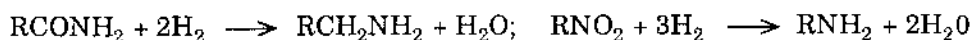
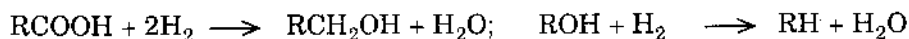
Các phản ứng trong nhóm một đối lập với quá trình dehydro hóa có sự bảo toàn vị trí ban đầu của các nguyên tử trong mạch đã xem ở trên. Chúng có thể diễn ra với sự cộng hợp của hydro theo liên kết $\text{C} = \text{C}$; $\text{C} = \text{C}$; $\text{C} - \text{C}$ (trong hợp chất thơm), $\text{C} = \text{O}$ (trong andehyt và xeton); $\text{C} = \text{N}$ và $\text{C} \equiv \text{N}$ (trong các hợp chất chứa nitơ), ...



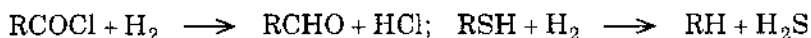
Các phản ứng vừa trình bày là quá trình thuận nghịch giữa quá trình hydro hóa và dehydro hóa, đây là tính chất đặc trưng của các quá trình này.

Nhóm hai của các quá trình hydro hóa liên quan tới sự khử các hợp chất hữu cơ (ở đây sự chuyển hóa các hợp chất cacbonil thành rượu không kèm theo quá trình tách loại nước). Các quá trình thuộc về nhóm

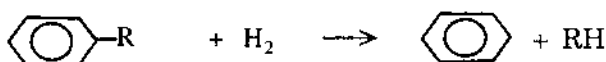
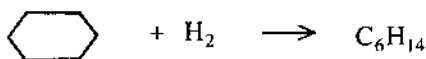
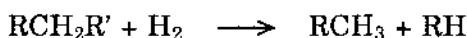
này như sự hydro hóa axit caboxylic tạo thành rượu, rượu thành hydro cacbon, amid và hợp chất nitro thành amin,...



Trong trường hợp này có thể tách loại không chỉ nước mà cả HCl, amoniac và H₂S:

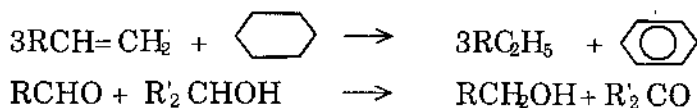


Nhóm ba của các phản ứng hydro hóa được gọi là sự hydro hóa cắt mạch (tương tự như quá trình thủy phân, alcol phân,...). Các hydro cacbon mạch thẳng, các naphten, hợp chất thơm chứa mạch nhánh đều có khả năng tham gia các phản ứng này:



Các phản ứng này ngược lại với các quá trình dehydro ngưng tụ dehydro đóng vòng. Các quá trình hydro hóa tách nước, đặc biệt là H₂S và NH₃ ít khi thuộc vào nhóm ba, lúc đó xảy ra sự cắt mạch của phân tử theo liên kết C - S hay C - N

Dạng đặc biệt của phản ứng hydro hóa - dehydro hóa là sự phân hủy liên tiếp hydro giữa hai phân tử, khi đó một trong chúng sẽ tách hydro còn phân tử còn lại thì nhận nó (phản ứng dehydro hydro hóa). Trong trường hợp này hydro phân tử thường không thỏa yêu cầu chung. Các quá trình trên có ý nghĩa quan trọng khi xử lý các sản phẩm dầu mỏ (reforming...) và được ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ:



3.3. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA CÁC QUÁ TRÌNH

Các phản ứng dehydro hóa và hydro hóa có nhiều qui luật hóa lý đặc trưng, bởi vì chúng là các hệ chuyển hóa thuận nghịch. Vì vậy phần dưới đây sẽ trình bày nhiệt động học, động học, xúc tác và vấn đề lựa chọn các điều kiện tối ưu khi so sánh đối chiếu các quá trình dehydro hóa và hydro hóa.

1. Nhiệt động học của các phản ứng dehydro hóa và hydro hóa

1- Các số liệu nhiệt hóa

Dưới đây người ta đưa ra hiệu ứng nhiệt của các phản ứng cơ bản cho quá trình hydro hóa đối với trạng thái khí của các chất. Rõ ràng đối với các quá trình dehydro hóa và với các phản ứng hydro hóa tương ứng thì hiệu ứng nhiệt sẽ có giá trị tuyệt đối bằng nhau nhưng trái dấu:

Phản ứng	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)
1. $\text{RCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{RCH}_2-\text{CH}_3$	113 - 134
2. $\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{+2\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_3$	311
3. $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{+3\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{12}$	206
4. $\text{RCHO} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{OH}$	67-83
5. $\text{R}_2\text{CO} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{R}_2\text{CHOH}$	≈ 58
6. $\text{RCN} \xrightarrow{+2\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{NH}_2$	134 ÷ 159
7. $\text{RCOOH} \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{OH}$	38 ÷ 42
8. $\text{RNO}_2 \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{+3\text{H}_2} \text{RNH}_2$	439 ÷ 472
9. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \xrightarrow{+\text{H}_2} -\text{CH}_3 + -\text{CH}_3$	42 ÷ 63

Từ các số liệu đã nêu ta thấy rằng tất cả phản ứng hydro hóa đều là phản ứng tỏa nhiệt và tất nhiên dehydro hóa là phản ứng thu nhiệt.

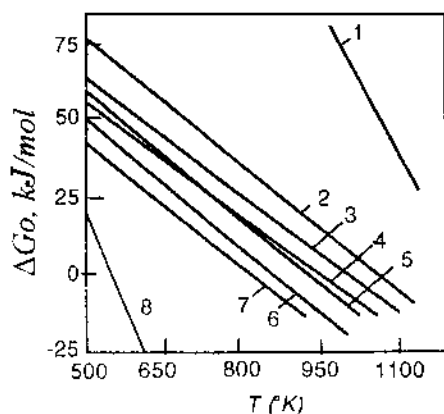
Theo tính toán trên một phân tử kết hợp với hydro, hiệu ứng nhiệt sinh ra cao nhất đối với hợp chất $\text{C}=\text{C}$. Đối với các hệ thơm thì giá trị của nó nhỏ hơn so với olefin, đó là do hệ thơm có cấu trúc bền vững hơn. Khi hydro hóa nhóm cacbonyl hiệu ứng nhiệt sẽ thấp hơn so với liên kết $\text{C}=\text{C}$. Trong trường hợp này sự hydro hóa các aldehyd (phản ứng 4) tỏa nhiệt mạnh hơn sự oxy hóa các xeton (phản ứng 5). Quá trình hydro hóa các nitril (phản ứng 6) có hiệu ứng nhiệt tính trên 1 mol chất kết hợp với hydro gần bằng phản ứng 1. Rõ ràng các qui luật này cũng được tuân thủ đối với các quá trình ngược lại là dehydro hóa. Từ hai phản ứng hydro hóa có tách loại nước (7 và 8) thì phản ứng 7 có giá trị hiệu ứng nhiệt thấp nhất, còn phản ứng 8 thì cao nhất trong tất cả phản ứng hydro hóa đưa ra. Sự hydro hóa các mạch theo liên kết $\text{C}-\text{C}$ kèm theo sự tỏa nhiệt tương đối nhỏ.

Độ tỏa nhiệt của phản ứng hydro hóa và độ thu nhiệt của phản ứng dehydro hóa sẽ được thấy rõ trong qui trình công nghệ để sản xuất các chất này.

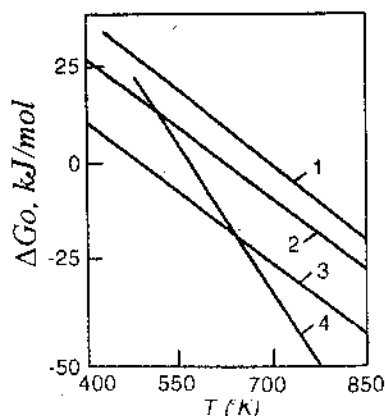
Các quá trình dehydro oxy hóa có hiệu ứng nhiệt phụ thuộc vào tỷ lệ giữa phản ứng oxy hóa và dehydro hóa. Do sự oxy hóa thường tỏa nhiệt, với việc đưa vào một lượng oxy dư có thể làm tăng mạnh hiệu ứng nhiệt của phản ứng tổng cộng. Đây là một trong những ưu điểm của quá trình dehydro oxy hóa, ưu điểm này giúp loại trừ sự thu nhiệt của quá trình cần phải nung nóng thường xuyên hỗn hợp phản ứng.

2- Sự cân bằng của phản ứng hydro hóa và dehydro hóa

Đặc điểm rất quan trọng của phần lớn các phản ứng hydro hóa và tất cả các phản ứng dehydro hóa là tính thuận nghịch của chúng. Rõ ràng do sự tỏa nhiệt của quá trình hydro hóa, trạng thái cân bằng sẽ dịch chuyển về phía phải khi nhiệt độ thấp, còn đối với phản ứng dehydro hóa thu nhiệt thì ngược lại (ở nhiệt độ cao). Đặc tính phụ thuộc vào nhiệt độ của quá trình biến thiên năng lượng Gibbs đối với một số quá trình dehydro hóa được biểu diễn trên H.3.1 và H.3.2. Đối với quá trình hydro hóa sẽ có giá trị tuyệt đối bằng dehydro hóa nhưng trái dấu. Trong trường hợp này giá trị ΔG° gần bằng 0 hay âm nói lên khả năng tiến hành thực tế của phản ứng và từ đó xác định hằng số cân bằng theo phương trình: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$.



Hình 3.1. Sự phụ thuộc biến thiên năng lượng Gibbs đối với các phản ứng dehydro hóa cacbon theo nhiệt độ



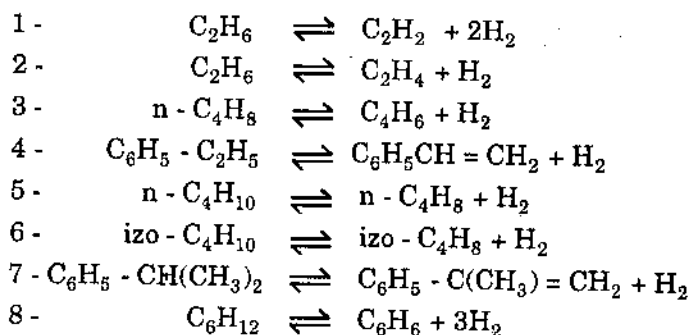
Hình 3.2. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng Gibbs đối với các phản ứng dehydro hóa rượu

Từ H.3.1 thấy rằng cùng với sự tăng khối lượng phân tử của parafin (đường cong 2 và 5) cân bằng sẽ dịch chuyển mạnh sang chiều thuận đối với quá trình dehydro hóa. Sự có mặt nhóm thế fenil và sự phân nhánh của mạch cacbon sẽ tạo khả năng tách loại hydro dễ dàng

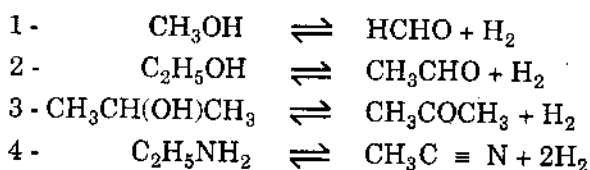
hơn (đường cong 4, 6, 7). Quá trình dehydro hóa các xyclo ankan 6 cacbon sẽ diễn ra dễ dàng nhất (đường cong 8). Đó là do sự tạo thành hệ thơm bền. Ngược lại sự tách loại hydro để điều chế hydro cacbon với nối đôi liên hợp đặc biệt là liên kết $C = C$ sẽ không thuận lợi về mặt nhiệt động học (đường cong 3 và 1).

H.3.2 chỉ ra rằng đối với rượu và amin, tương quan động nhiệt học khi dehydro hóa sẽ thuận lợi hơn đối với bất kỳ hydro cacbon nào kể cả xyclo ankan 6 cacbon. Trạng thái cân bằng sẽ dịch chuyển sang phải ở rượu bậc II (khi tạo thành xeton) và ở amin bậc I (khi điều chế nitrin), sự dịch chuyển xảy ra nhỏ hơn đối với rượu bậc I (đặc biệt là metanol), các rượu này nhận được khi dehydro hóa aldehyd.

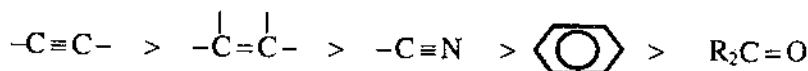
Hình 3.1:



Hình 3.2:



Đối với phản ứng ngược lại là hydro hóa, tương quan nhiệt động học cũng ngược lại. Ở đây trạng thái cân bằng sẽ thuận lợi nhiều đối với quá trình hydro hóa các olefin thấp phân tử, các dien và đặc biệt là các alkyn, trong đó sự có mặt của các nhóm thế phenyl và sự phân nhánh của mạch cacbon sẽ gây ra giá trị âm. Bất lợi nhất là khi hydro hóa aldehyt, nitril, xeton và các nhân thơm. Nếu tiến hành so sánh ở nhiệt độ tại đó $K_p = 1$ và $\Delta G^\circ = 0$ thì nhận được dãy khả năng cho phản ứng hydro hóa theo thứ tự sau (chỉ quan tâm đến yếu tố nhiệt động học).



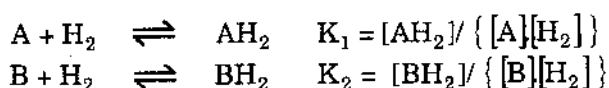
Khi dehydro hóa để tạo thành các nhóm chức hay liên kết này thì thứ tự khả năng cho phản ứng sẽ ngược lại, trong đó đối với các điều kiện khác thứ tự có thể thay đổi một ít.

Trong các quá trình hydro hóa kèm theo tách loại nước, trạng thái cân bằng thường dịch chuyển qua phải theo mức độ lớn hơn so với trường hợp đã xem xét. Như hydro hóa rượu thành hydro cacbon, và hợp chất nitơ thành amin thì thực tế không thuận nghịch ở tất cả các điều kiện nhiệt độ cho phép. Trường hợp ngoại lệ là sự chuyển hóa axit cacboxylic thành rượu:



phản ứng này có ΔG° nhỏ, bằng $-21,3 \text{ KJ/mol}$, trong đó hằng số cân bằng giảm khi nhiệt độ tăng.

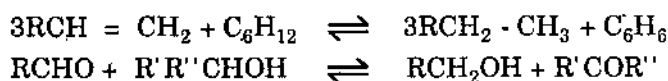
Các tương quan nhiệt động học đã xem xét cũng dễ dàng sử dụng cho các phản ứng chuyển hóa hydro có xúc tác. Đối với quá trình hydro hóa của hai chất ở nhiệt độ cho trước thì hằng số cân bằng bằng K_1, K_2 :



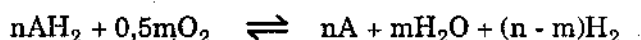
Khi chia chúng cho nhau sẽ nhận được hằng số cân bằng K_p của phản ứng trao đổi hydro:



Trạng thái cân bằng của các phản ứng trao đổi hydro sẽ dịch chuyển sang phải nếu $K_1 > K_2$ tức là khi đó theo tương quan nhiệt động học, chất A sẽ cho khả năng hydro hóa mạnh hơn so với chất B. Dựa vào điều này sẽ giải thích được trong hệ thống cân bằng sau đây phần lớn đều dịch chuyển sang phải:



Đặc điểm của quá trình dehydro hóa sẽ nhận được khi trong quá trình xảy ra một vài hydro sẽ liên kết với oxy tạo thành nước. Nước tạo ra sẽ không ảnh hưởng lên trạng thái cân bằng của phản ứng hydro hóa - dehydro hóa.

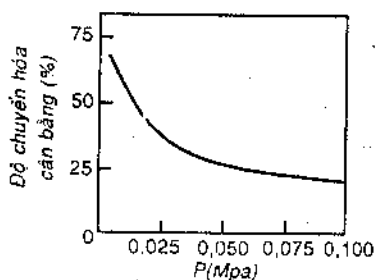


Vì vậy trạng thái cân bằng của các quá trình này sẽ phụ thuộc vào tỉ lệ giữa phản ứng oxy hóa và dehydro hóa. Trong các điều kiện cân bằng bền thì cân bằng thường dịch chuyển sang phải nhiều hơn so với quá trình dehydro hóa riêng biệt và đây là một trong các ưu điểm của quá trình dehydro oxy hóa.

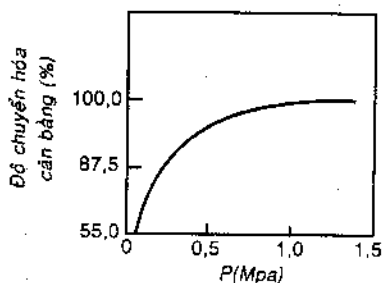
3- Ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt động học đến việc chọn lựa các điều kiện của quá trình

Trong các quá trình hydro hóa - dehydro hóa thuận nghịch, để có được các tác chất với độ chuyển hóa cao cần phải tiến hành lựa chọn các điều kiện nhằm tạo ra khả năng đạt được trạng thái cân bằng thuận lợi nhất, trạng thái cân bằng này phụ thuộc vào các yếu tố nhiệt động học.

Các quá trình dehydro hóa, như đã trình bày ở phần trên, cần phải tiến hành ở nhiệt độ tương đối cao, nhiệt độ này thay đổi từ 200 đến 600 – 650°C đối với nhiều quá trình công nghệ khác nhau. Nó phụ thuộc vào dạng tác chất ban đầu và phần lớn được xác định bởi các đặc trưng nhiệt động học của phản ứng. Như sự dehydro hóa rượu và amin là các phản ứng đặc trưng đối với nhóm này thường tiến hành ở 200 - 400°C, tương tự khi điều chế các olefin, dien và aryolefin, thì yêu cầu nhiệt độ từ 500 - 650°C. Điều này cho phép tiến hành tất cả các quá trình dehydro hóa trong pha khí. Khi dehydro hóa do sự tách loại hydro thường làm tăng thể tích khí và tất nhiên sẽ làm tăng nhiệt độ chuyển hóa nhờ áp suất thấp. Theo nguyên nhân này đối với các quá trình dehydro hóa thường chọn áp suất gần với áp suất khí quyển còn trong một vài trường hợp người ta tiến hành quá trình ở điều kiện chân không. Như ở 595°C mức độ dịch chuyển cân bằng của etyl benzen thành styren với áp suất gần bằng 0,1 MPa đạt cỡ 40% còn khi áp suất $\approx 0,01$ MPa thì đạt 80%. Đường cong tối ưu thể hiện sự ảnh hưởng của áp suất được biểu diễn trên H.3.3 đối với quá trình dehydro hóa n - butan thành butadien-1,3. Khi tách loại hơn một phân tử hydro thì sự phụ thuộc này mới thể hiện rõ.



Hình 3.3. Sự phụ thuộc của mức độ chuyển hóa cân bằng n - buten thành butadien-1,3 khi dehydro hóa nó vào áp suất tổng cộng của các tác chất ở 860°K



Hình 3.4. Sự phụ thuộc của mức độ chuyển hóa cân bằng benzen thành xyclohexan khi dehydro hóa nó vào áp suất tổng cộng của các tác chất ở 200°K và tỉ lệ $C_6H_6 : H_2 = 1 : 3$

Thay vì sử dụng điều kiện chân không, người ta thấy thuận lợi hơn là pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng khí hay hơi nước, trở trong điều kiện phản ứng, từ đó dẫn đến làm giảm áp suất hơi riêng phần của các tác chất và tăng độ chuyển hóa cân bằng. Do hydro làm dịch chuyển cân bằng về phía hydro hóa còn các khí khác thì cản trở sự tách ra của các sản phẩm chính, nên trong thực tế thường dùng hơi nước nóng nhằm giữ áp suất tổng cộng $\approx 0,1$ MPa. Ảnh hưởng của sự pha loãng bằng hơi nước lên mức độ chuyển hóa cân bằng gần giống dạng đồ thị biểu diễn trên như ở H.3.3.

Các quá trình hydro hóa theo số liệu nhiệt động học cho thấy khả năng thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn và tất nhiên nhiệt độ đó phải cho phép đạt được tốc độ phản ứng yêu cầu. Trong thực tiễn sản xuất, nhiệt độ dao động từ 100 đến $350 + 400^\circ\text{C}$ (tùy thuộc vào hoạt tính xúc tác và khả năng phản ứng của tác chất ban đầu). Ở một số trường hợp có nhiệt độ tương đối thấp thì như H.3.1 và H.3.2 trạng thái cân bằng thực tế dịch chuyển hoàn toàn về hướng của phản ứng hydro hóa, vì vậy có thể tiến hành phản ứng hầu như hoàn toàn ở áp suất khí quyển. Do trong quá trình hydro hóa (tiêu thụ hydro) thường xảy ra sự giảm thể tích, nên để tăng mức độ dịch chuyển cân bằng thường hay sử dụng áp suất (đặc biệt khi ở nhiệt độ cao). Trong các điều kiện trên (xa với điều kiện lý tưởng), hằng số cân bằng sẽ phụ thuộc vào phần mol N của các tác chất và hệ số bay hơi γ . Ví dụ đối với các phản ứng kết hợp n mol hydro: $A + n\text{H}_2 \rightarrow \text{AnH}_2$ thì hằng số cân bằng được xác định bằng phương trình:

$$K_a = \frac{a_{\text{AnH}_2}}{a_A \cdot a_{\text{H}_2}^n} = \frac{1}{p^n} \cdot \frac{N_{\text{AnH}_2}}{N_A \cdot N_{\text{H}_2}^n} \cdot \frac{\gamma_{\text{AnH}_2}}{\gamma_A \cdot \gamma_{\text{H}_2}^n} = \frac{1}{p^n} \cdot K_N \cdot K_\gamma$$

Phần mol của sản phẩm hydro hóa sẽ tăng cùng với sự tăng áp suất, trong đó mức độ chuyển hóa lớn hơn khả năng kết hợp phân tử hydro theo phương trình phản ứng. Từ đó, mức độ dịch chuyển cân bằng có từ số và mẫu số biểu diễn theo K_N , sự phụ thuộc của độ chuyển hóa vào áp suất thường có đường biểu cong với điểm tới hạn và đây là đường điển hình cho tất cả các quá trình hydro hóa. Trong thực tế công nghiệp áp suất được dùng từ $1,5 - 5$ đến $30 - 40$ MPa.

Phương pháp khác để tăng mức độ dịch chuyển cân bằng là dùng lượng dư hydro so với tỉ lệ hợp thức theo phương trình phản ứng. Phương pháp này được dùng rộng rãi để hydro hóa ở pha khí. Ví dụ, hydro hóa benzen ở $\approx 0,1$ MPa, 200°C và tỷ lệ mol $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 3$ cho mức độ dịch chuyển cân bằng $95,7\%$ và khi dư 10 lần H_2 thì sẽ tăng lên đến $99,5\%$.