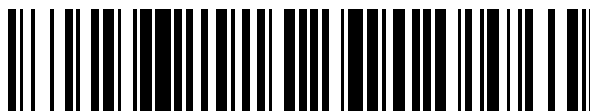


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 301**

51 Int. Cl.:

**C07C 213/10** (2006.01)

**C07C 215/08** (2006.01)

**B01D 53/14** (2006.01)

**B01D 53/62** (2006.01)

**B01D 53/78** (2006.01)

**C07D 249/04** (2006.01)

**C07D 249/12** (2006.01)

**C07D 257/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2010 E 10734192 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2459518**

54 Título: **Solución absorbente que contiene un inhibidor de la degradación derivado de un triazol o de un tetrazol y procedimiento de absorción de compuestos ácidos contenidos en un efluente gaseoso**

30 Prioridad:

**31.07.2009 FR 0903812**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.03.2014**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)  
1 & 4, Avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**CARRETTE, PIERRE-LOUIS y  
DELFORT, BRUNO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 449 301 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Solución absorbente que contiene un inhibidor de la degradación derivado de un triazol o de un tetrazol y procedimiento de absorción de compuestos ácidos contenidos en un efluente gaseoso

La presente invención se relaciona con el ámbito de la desacidificación de un efluente gaseoso. Más concretamente, la presente invención propone compuestos para reducir la degradación de una solución absorbente utilizada para absorber los compuestos ácidos contenidos en un efluente gaseoso, llevando la solución absorbente aminas en solución acuosa. En particular, la invención se relaciona con compuestos utilizados para reducir la degradación de las aminas utilizadas para la desacidificación de gases que contienen oxígeno, como por ejemplo los humos de combustión.

La desacidificación de los efluentes gaseosos, tales como, por ejemplo, el gas natural y los humos de combustión, es generalmente realizada por lavado mediante una solución absorbente. La solución absorbente permite absorber los compuestos ácidos presentes en el efluente gaseoso ( $H_2S$ , mercaptanos,  $CO_2$ , COS,  $SO_2$ ,  $CS_2$ ).

La desacidificación de estos efluentes, especialmente la descarbonatación y la desulfuración, impone restricciones específicas a la solución absorbente, en particular una estabilidad térmica y química especialmente frente a las impurezas del efluente, a saber, esencialmente el oxígeno, los  $SO_x$  y los  $NO_x$ . El oxígeno puede también entrar en contacto con la solución absorbente sin estar forzosamente presente en el efluente gaseoso que se ha de tratar, como en el caso, por ejemplo, de una entrada accidental de aire a nivel de las bandejas de almacenamiento de solución absorbente.

Las soluciones absorbentes más utilizadas hoy en día son las soluciones acuosas de alcanolaminas. Se puede citar el documento FR 2.820.430, que propone procedimientos de desacidificación de efluentes gaseosos.

Sin embargo, es bien sabido por el experto en la técnica que estas aminas presentan el inconveniente de degradarse en las condiciones de utilización.

En particular, las aminas pueden degradarse por el oxígeno, que genera un consumo de la amina y la formación de productos de degradación que se acumulan en la unidad o, para los más volátiles, que son arrastrados en los efluentes gaseosos del procedimiento. Así, en particular en el caso del tratamiento de humos en poscombustión en un procedimiento que utiliza una solución acuosa de monoetanolamina (MEA), se forman cantidades importantes de amoníaco. El amoníaco así formado es arrastrado a la atmósfera con los humos tratados, lo que plantea problemas en cuanto a la protección del medio ambiente.

En el caso de la captación del  $CO_2$  en los humos procedentes de unidades industriales o de la producción de electricidad o de energía en general, los fenómenos de degradación de la solución absorbente a base de aminas se ven aumentados por la presencia de una cantidad masiva de oxígeno en la carga que se ha de tratar, que puede ir hasta el 5% en volumen en general. En el caso de humos procedentes de un ciclo combinado con el gas natural, el contenido volúmico de oxígeno en los humos puede alcanzar el 15%.

La solución degradada se caracteriza por:

- un descenso de la absorción de los compuestos ácidos de la carga con respecto a una solución reciente de amina;
- un aumento de la densidad de la solución absorbente, así como de su viscosidad, que puede provocar una pérdida de rendimiento;
- la formación de aminas más volátiles que contaminan el gas tratado y el gas ácido procedente de la etapa de regeneración: amoníaco, metilamina, dimetilamina y trimetilamina, por ejemplo, según la naturaleza de la amina utilizada;
- una acumulación de productos de degradación en la solución absorbente, que puede conllevar la necesidad de un tratamiento de la solución degradada;
- eventuales problemas de espumación debidos a los productos de degradación. La degradación de la solución absorbente penaliza, pues, los rendimientos y el buen funcionamiento de las unidades de desacidificación de los gases.

Para paliar el problema de degradación, a falta de poder limitar o suprimir la presencia de oxígeno en la solución absorbente, se añaden a la solución absorbente compuestos cuya función es prevenir o limitar los fenómenos de degradación de los compuestos aminados, especialmente la degradación generada por los fenómenos de oxidación. Estos compuestos son habitualmente denominados agentes o aditivos inhibidores de la degradación. Los principales modos de acción conocidos de los agentes inhibidores de la degradación consisten, según su naturaleza, en una reacción de tipo reducción y/o en una captación, una captura y/o una estabilización de los radicales formados en la

solución absorbente, con el fin de limitar o de impedir o de interrumpir las reacciones, especialmente las reacciones en cadena, de degradación.

La patente US 5.686.016 cita aditivos utilizados para limitar la degradación de soluciones absorbentes utilizadas para la desacidificación del gas natural, en particular las oximas.

La patente US 7.056.482 cita aditivos utilizados para limitar la degradación de soluciones absorbentes utilizadas para la captación del CO<sub>2</sub>, en particular los tiosulfatos y los sulfitos.

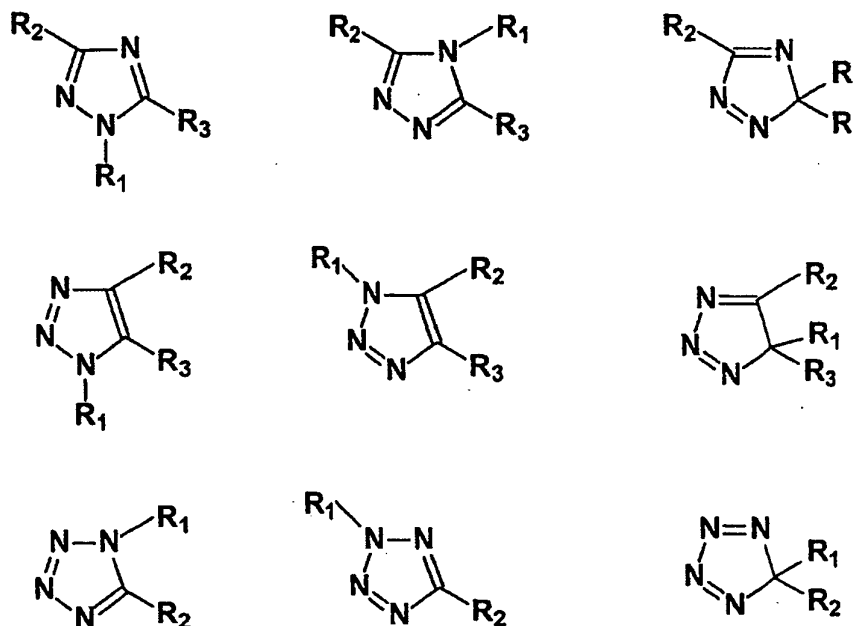
La patente europea EP 1.582.250 cita aditivos de tipo triazol hidroxilado para limitar la degradación de soluciones absorbentes para la desacidificación de fluidos.

En general, la presente invención propone una familia de agentes inhibidores de la degradación que permite especialmente reducir la degradación de una solución absorbente utilizada para la absorción de compuestos ácidos contenidos en un efluente gaseoso, cuya solución absorbente lleva compuestos amina en solución acuosa.

La presente invención describe una solución absorbente para absorber los compuestos ácidos de un efluente gaseoso, cuya solución lleva:

- a) al menos una amina,
- b) agua,
- c) al menos un compuesto inhibidor de la degradación para limitar la degradación de dicha amina, siendo el compuesto inhibidor de la degradación un derivado de un triazol o de un tetrazol, un sustituyente al menos del cual lleva un átomo de azufre.

Según la invención, dicho compuesto inhibidor de la degradación puede responder a una de las fórmulas generales siguientes:



donde el radical R<sub>1</sub> es seleccionado entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno,
- ☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,
- ☐ un radical amino de fórmula general -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, donde el radical R<sub>4</sub> y el radical R<sub>5</sub> son independientemente seleccionados entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno o
- ☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,

y donde cada uno de los radicales  $R_2$  y  $R_3$  es independientemente seleccionado entre los elementos siguientes:

a) -S-X, donde el radical X es seleccionado entre:

- 5                   ○ un átomo de hidrógeno,  
                     ○ un elemento alcalino o alcalinotérreo,  
                     ○ un metal monovalente o multivalente,  
                     ○ un catión amonio  $NH_4^+$  o resultante de la protonación de una función amina,  
                     ○ un catión fosfonio,  
 10                  ○ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,  
                     ○ un radical seleccionado entre un radical tiil-triazol, tio-triazol, tiil-tetrazol y tio-tetrazol,
- b) un átomo de hidrógeno,  
 c) un radical hidroxilo,  
 15                  d) un radical amino de fórmula general  $-NR_4R_5$ , donde el radical  $R_4$  y el radical  $R_5$  son independientemente seleccionados entre:
- un átomo de hidrógeno,  
                     ○ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,  
 20                  e) un radical de 1 a 12 átomos de carbono.

Al menos uno de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X puede ser un grupo hidrocarbonado de entre 1 y 12 átomos de carbono y puede contener, además, al menos un compuesto seleccionado entre un heteroátomo y un halógeno.

Al menos uno de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X puede llevar al menos una función seleccionada entre el grupo siguiente: una función hidroxilo, una función cetona, una función carboxílica, una función amina y una función nitrilo.

Al menos dos radicales seleccionados entre  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X pueden ser grupos hidrocarbonados unidos por un enlace covalente para formar un anillo constituido por 5, 6, 7 ó 8 átomos.

La solución puede llevar entre un 10% y un 99% en peso de amina, entre un 1% y un 90% en peso de agua y entre 5 ppm y un 5% en peso de compuesto inhibidor de la degradación.

El compuesto inhibidor de degradación puede ser seleccionado entre el grupo consistente en: 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, una sal del 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, una sal del 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditiol, una sal del 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditiol, [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, una sal del [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, una sal del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, una sal del ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, una sal del 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, 5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(metiltio)-1H-tetrazol, 5-(etiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(etiltio)-1H-tetrazol, 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, una sal de la 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y una sal del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.

La amina puede ser seleccionada entre el grupo consistente en: N,N,N',N'-pentametildietilentriamina, piperazina, monoetanolamina, dietanolamina, metildietanolamina, diisopropanolamina, diglicolamina, 2-amino-2-metilpropanol-1, una sal de la glicina y una sal de la taurina.

En caso de seleccionar la amina entre la monoetanolamina, la dietanolamina y el 2-amino-2-metilpropanol-1, el compuesto inhibidor de la degradación puede ser seleccionado entre 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, 5-mercapto-1-metiltetrazol, 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, la sal de

sodio del 5-mercapto-1-metiltetrazol, la sal de sodio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y la sal de potasio del 5-mercapto-1-metiltetrazol.

La solución absorbente puede llevar al menos un 39% en peso de monoetanolamina.

La presente invención describe igualmente un procedimiento para absorber compuestos ácidos contenidos en un efluente gaseoso, donde se pone en contacto el efluente gaseoso con una solución acuosa que lleva al menos una amina, y donde se controla la degradación de dicha amina introduciendo al menos un compuesto inhibidor de la degradación derivado de un triazol o de un tetrazol, que lleva al menos un sustituyente que tiene un átomo de azufre.

En el procedimiento según la invención, se puede utilizar la solución acuosa para absorber compuestos ácidos contenidos en uno de los efluentes del grupo consistente en el gas natural, los humos de combustión, los gases de síntesis, los gases de refinería, los gases obtenidos a la cola del procedimiento Claus, los gases de fermentación de la biomasa, los gases de las fábricas de cemento y los humos de incineradores.

El efluente gaseoso puede llevar al menos 500 ppm en volumen de oxígeno.

Se puede añadir a la solución acuosa al menos un compuesto inhibidor de la degradación seleccionado entre el grupo consistente en: 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, una sal del 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, una sal del 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditiol, una sal del 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditiol, [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, una sal del [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, una sal del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, una sal del ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, una sal del 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, 5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(metiltio)-1H-tetrazol, 5-(etiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(etiltio)-1H-tetrazol, 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, una sal de la 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y una sal del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.

Para limitar la degradación de la monoetanolamina, de la dietanolamina o del 2-amino-2-metilpropanol-1 en la solución acuosa utilizada para captar el CO<sub>2</sub> de los humos de combustión, se puede añadir a la solución acuosa al menos un compuesto inhibidor de la degradación seleccionado entre el grupo consistente en: 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, 5-mercapto-1-metiltetrazol, 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, la sal de sodio del 5-mercapto-1-metiltetrazol, la sal de sodio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y la sal de potasio del 5-mercapto-1-metiltetrazol.

Otras características y ventajas de la invención serán mejor comprendidas y aparecerán claramente a la lectura de la descripción que se hace a continuación en relación a las figuras adjuntas, donde las figuras 1 a 5 representan el contenido en NH<sub>3</sub> en la fase gaseosa tratada con una solución absorbente en función de la adición o no de agentes inhibidores de la degradación a la solución absorbente y en función del contenido en amina en la solución absorbente.

Con el fin de reducir la degradación de una solución absorbente, los inventores mostraron que la degradación de una solución absorbente que lleva compuestos orgánicos provistos de una función amina en solución acuosa se reduce sensiblemente en presencia de una pequeña cantidad de agentes inhibidores de la degradación descritos a continuación.

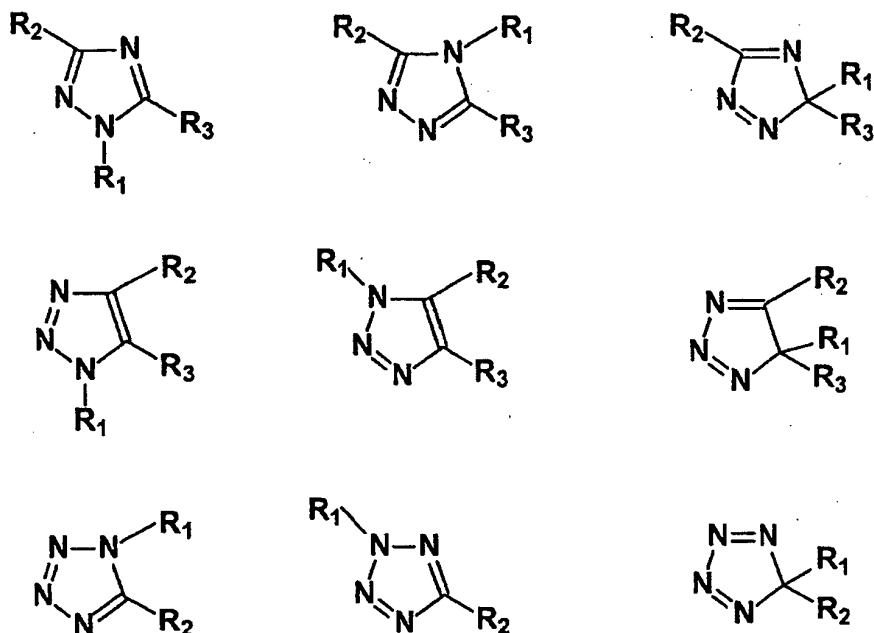
Los agentes inhibidores de la degradación según la invención son compuestos pertenecientes a la familia de los derivados de los triazoles o de un tetrazol, donde al menos un sustituyente contiene un átomo de azufre.

En la presente descripción, se entiende por triazoles los compuestos cíclicos de 5 átomos cuyo anillo lleva 3 átomos de nitrógeno, 2 átomos de carbono y 2 insaturaciones, y por tetrazol un compuesto cíclico de 5 átomos cuyo anillo lleva 4 átomos de nitrógeno, 1 átomo de carbono y 2 insaturaciones.

En la presente descripción, se entiende por derivados de los triazoles donde al menos un sustituyente contiene un átomo de azufre que al menos uno de los átomos de carbono del anillo de triazol está unido a un átomo de azufre por un enlace sencillo.

En la presente descripción, se entiende por derivados de un tetrazol donde al menos un sustituyente contiene un átomo de azufre que el átomo de carbono del anillo de tetrazol está unido a un átomo de azufre por un enlace sencillo.

Los compuestos inhibidores de la degradación según la invención pueden, por ejemplo, responder a las fórmulas generales siguientes:



El radical  $R_1$  es seleccionado entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno;
- ☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, saturado o no, lineal, ramificado o cíclico, heterocíclico o aromático, que puede eventualmente contener heteroátomos y halógenos y que puede tener funciones hidroxilo, cetona, carboxílicas o nitrilo;
- ☐ un radical amino de fórmula general  $-NR_4R_5$ , donde  $R_4$  y  $R_5$  son independientemente seleccionados entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno o
- ☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, que puede eventualmente contener heteroátomos y halógenos y que puede tener funciones hidroxilo, cetona, carboxílicas o nitrilo.

Cada uno de los radicales  $R_2$  y  $R_3$  es independientemente seleccionado entre los elementos siguientes:

a)  $-S-X$ ,  
donde  $X$  es seleccionado entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno;

- un elemento alcalino o alcalinotérreo;
- un metal monovalente o multivalente;
- un catión amonio  $\text{NH}_4^+$  o resultante de la protonación de una función amina;
- un catión fosfonio;

○ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, saturado o no, lineal, ramificado o cíclico, heterocíclico o aromático, que puede eventualmente contener heteroátomos y halógenos y que puede tener funciones hidroxilo, cetona, carboxílicas, amina o nitrilo;

○ según otro modo de realización de la invención, X puede igualmente ser un radical tiil-triazol o tio-triazol o un radical tiil-tetrazol o tio-tetrazol sustituido o no. En este caso, el compuesto inhibidor de la degradación según la invención comprende dos heterociclos seleccionados entre el triazol y el tetrazol, estando unidos los dos heterociclos entre sí por dos átomos de azufre;

b) un átomo de hidrógeno;

c) un radical hidroxilo;

d) un radical amino de fórmula general  $-\text{NR}_4\text{R}_5$ , siendo  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  independientemente seleccionados entre:

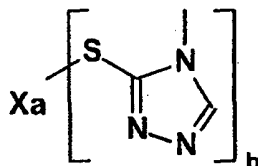
○ un átomo de hidrógeno o

○ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, que puede eventualmente contener heteroátomos y halógenos y que puede tener funciones hidroxilo, cetona, carboxílicas o nitrilo;

e) un radical de 1 a 12 átomos de carbono, saturado o no, lineal, ramificado o cíclico, heterocíclico o aromático, que puede eventualmente contener heteroátomos y halógenos y que puede tener funciones hidroxilo, cetona, carboxílicas o nitrilo.

El hecho de que el compuesto inhibidor de la degradación según la invención pertenezca a la familia de los derivados de los triazoles o de un tetrazol donde al menos un sustituyente contiene un átomo de azufre se traduce en el hecho de que, en las fórmulas generales mencionadas anteriormente, al menos  $\text{R}_2$  o  $\text{R}_3$  responde a la definición de -S-X. En particular, en el caso de los derivados del tetrazol,  $\text{R}_2$  responde a la definición de -S-X.

En caso de que X sea un elemento alcalinotérreo o metálico multivalente, se entiende que, para respetar la neutralidad de las moléculas, éstas podrán adoptar las formas que les permitan respetar esta neutralidad en el respeto a las reglas de la química y que se pueden ilustrar, por ejemplo, así en una de las fórmulas de la invención:



siendo a y b números enteros que permiten respetar la neutralidad en el respeto a las reglas de la química.

Según un primer modo de realización, en la definición de las fórmulas generales de los compuestos inhibidores de la degradación según la invención,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  y X son independientes, es decir, que no se unen entre sí. Sin embargo, según un segundo modo de realización, en caso de que dos elementos entre  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  y X sean radicales hidrocarbonados, éstos pueden unirse por un enlace covalente para formar un anillo o un heterociclo aromático o no constituido por 5, 6, 7 ó 8 átomos en el respeto a las reglas de la química.

Las moléculas de la invención pueden existir también en su forma llamada tautomérica o mesomérica cuando esté permitido, y ello en el respeto a las reglas de la química orgánica.

Las soluciones absorbentes según la invención pueden ser utilizadas para desacidificar los efluentes gaseosos siguientes: el gas natural, los gases de síntesis, los humos de combustión, los gases de refinera, los gases obtenidos a la cola del procedimiento Claus, los gases de fermentación de la biomasa, los gases de las fábricas de cemento y los humos de incineradores. Estos efluentes gaseosos contienen uno o más de los compuestos ácidos siguientes:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , mercaptanos, COS,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{CS}_2$ . En particular, el procedimiento según la invención puede ser utilizado para absorber compuestos ácidos contenidos en un efluente gaseoso que contiene oxígeno, como por ejemplo los humos de combustión. El contenido en oxígeno en el efluente gaseoso puede ser superior a 500 ppm en volumen, preferentemente superior al 0,5%, incluso de al menos un 1%, 3% o 5% en volumen. En general, el contenido en oxígeno en el efluente gaseoso permanece inferior al 20% en volumen. Los humos de combustión son producidos especialmente por la combustión de hidrocarburos, de biogás, de carbón en una caldera o para una turbina de gases de combustión, por ejemplo con el fin de producir electricidad. Estos humos pueden llevar entre un

50% y un 90% de nitrógeno y entre un 5% y un 20% de dióxido de carbono. Los humos llevan, en general, al menos 500 ppm en volumen, preferentemente al menos un 1% en volumen, incluso un 2%, 3% ó 5% en volumen, de oxígeno, hasta un contenido que, en general, no excede del 20% en volumen de oxígeno.

5 La utilización de una solución absorbente para desacidificar un efluente gaseoso es generalmente realizada efectuando una etapa de absorción, seguida de una etapa de regeneración. La etapa de absorción consiste en poner en contacto el efluente gaseoso con la solución absorbente. Durante el contacto, los compuestos orgánicos provistos de una función amina de la solución absorbente reaccionan con los compuestos ácidos contenidos en el efluente, de manera que se obtiene un efluente gaseoso empobrecido en compuestos ácidos y una solución  
10 absorbente enriquecida en compuestos ácidos. La etapa de regeneración consiste especialmente en calentar, y eventualmente en descomprimir, al menos una parte de la solución absorbente enriquecida en compuestos ácidos con el fin de liberar los compuestos ácidos en forma gaseosa. La solución absorbente regenerada, es decir, empobrecida en compuestos ácidos, es reciclada a la etapa de absorción.

15 La solución absorbente según la invención lleva compuestos orgánicos en solución acuosa. En general, los compuestos orgánicos son aminas, es decir, que llevan al menos una función amina. Los compuestos orgánicos pueden estar en concentración variable, por ejemplo comprendida entre el 10% y el 99% en peso, preferentemente entre el 20% y el 75% en peso, incluso entre el 20% y el 50% en peso, en la solución acuosa. La solución absorbente puede contener entre un 1% y un 90% en peso de agua, preferentemente entre un 25% y un 80% en peso, incluso entre un 50% y un 70% en peso, de agua.

Por ejemplo, los compuestos orgánicos son aminas, tales como la N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina o la piperazina. Por ejemplo, se utiliza la piperazina para el tratamiento del gas natural y para la descarbonatación de los humos de combustión.

25 Los compuestos orgánicos pueden también ser alcanolaminas, tales como la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), la metildietanolamina (MDEA), la diisopropanolamina (DIPA), la diglicolamina o el 2-amino-2-metilpropanol-1 (AMP). Preferentemente, la MDEA y la DEA son habitualmente utilizadas para la desacidificación del gas natural. La MEA y el AMP son más particularmente utilizados para la descarbonatación de los humos de combustión.

Los compuestos orgánicos pueden también ser sales de aminoácidos, tales como las sales de la glicina o de la taurina, que son especialmente utilizadas para la captación del CO<sub>2</sub> en los humos de combustión.

35 Además, la solución absorbente según la invención puede contener compuestos que absorben físicamente al menos parcialmente uno o más compuestos ácidos del efluente gaseoso. Por ejemplo, la solución absorbente puede llevar entre un 5% y un 50% en peso de compuestos absorbentes de carácter físico, tales como metanol, sulfolano o N-formilmorfolina.

40 Otra ventaja de la invención reside en el hecho de que la utilización de agentes inhibidores de la degradación según la invención permite aumentar la concentración en aminas comúnmente utilizadas por el experto en la técnica y aumentar así los rendimientos del procedimiento: aumento de la capacidad y de la velocidad de absorción de los compuestos ácidos por la solución absorbente, que provoca una reducción de los costes de inversión y de los costes operativos de la unidad industrial. En efecto, como se mostrará aquí más adelante en el ejemplo 3, en ausencia de  
45 agentes inhibidores de la degradación, la velocidad de degradación de las aminas aumenta con el aumento de la concentración de aminas. Así, en el caso, por ejemplo, de la utilización de una solución acuosa de MEA (monoetanolamina) para la captación del CO<sub>2</sub> en los humos de combustión, la concentración de MEA está comúnmente limitada al 30% en peso para limitar la degradación de esta amina. Se entiende aquí que la concentración de amina se define en porcentaje en peso en agua antes de la absorción de CO<sub>2</sub>. Así, por ejemplo,  
50 una solución absorbente utilizada para la captación del CO<sub>2</sub> en un humo de combustión y que contiene un agente inhibidor de la degradación según la invención puede contener más de un 30% en peso y preferentemente más de un 35% en peso de MEA, siendo un buen valor de la concentración de MEA al menos igual al 39% en peso.

Entre el conjunto de las moléculas pertenecientes a la familia de los derivados de los triazoles y de un tetrazol donde al menos un sustituyente contiene un átomo de azufre, se utilizan preferentemente los agentes inhibidores de la degradación siguientes:

60 el 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, el 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, el 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditiol, el [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, el 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, el 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, el ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, el 3-amino-5-metiltio-1H-



1,2,4-triazol, el 5-(metiltio)-1H-tetrazol, el 5-(etiltio)-1H-tetrazol y el 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, que es una forma mesomérica del 5-(trifluorometil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, y el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, así como las sales de los elementos antes citados.

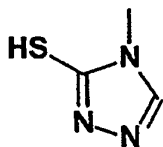
Las sales de los compuestos inhibidores de la degradación según la invención pueden ser obtenidas, por ejemplo, mediante su neutralización con ayuda de un hidróxido o de un carbonato alcalino (preferentemente un hidróxido o un carbonato de sodio o de potasio), alcalinotérreo o metálico o de amonio, o con ayuda de una amina presente en la solución absorbente. En este caso, las funciones que presentan un carácter ácido, tales como, por ejemplo, las funciones tiol y por ejemplo las eventuales funciones ácido carboxílico, pueden estar parcial o totalmente neutralizadas.

Las sales de los compuestos inhibidores de la degradación según la invención pueden ser igualmente obtenidas, por ejemplo, mediante su neutralización con ayuda de un ácido orgánico o inorgánico. En este caso, es al menos un átomo de nitrógeno presente en la molécula el que está protonado.

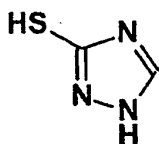
Los compuestos inhibidores de la degradación enumerados en el párrafo anterior están particularmente bien adaptados a la prevención de la degradación de aminas en la solución acuosa utilizada en un procedimiento de captación del CO<sub>2</sub> contenido en humos de combustión.

Para limitar la degradación de una solución absorbente compuesta por amina, en particular por alcanolamina, por ejemplo la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) o el 2-amino-2-metilpropanol-1 (AMP), en solución acuosa, especialmente para captar el CO<sub>2</sub> de los humos de combustión o para desacidificar un gas natural, se puede utilizar preferentemente uno de los compuestos siguientes:

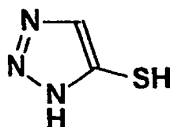
- el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol



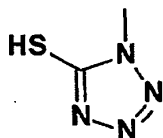
- el 1H-1,2,4-triazol-3-tiol



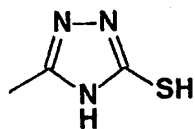
- el 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol



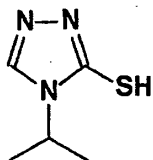
- el 5-mercapto-1-metiltetrazol, también llamado 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol



- el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol

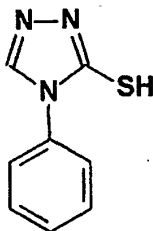


- el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol



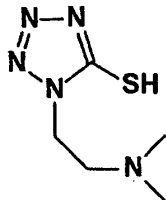
5

- el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol



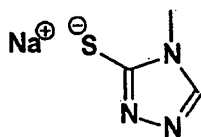
10

- el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol



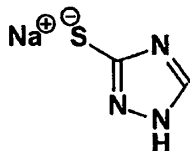
15

- así como sus sales, tales como, por ejemplo, las sales de sodio, de potasio o de amonio, como por ejemplo: la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol



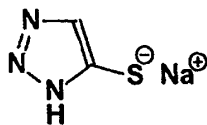
20

- la sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol

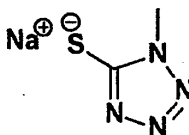


25

- la sal de sodio del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol



- la sal de sodio del 5-mercapto-1-metiltetrazol, también llamada sal de sodio del 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol



5

- la sal de sodio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de sodio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de sodio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de potasio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de potasio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de potasio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de potasio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de potasio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- la sal de potasio del 5-mercapto-1-metiltetrazol, también llamada sal de potasio del 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol.

10

15

Preferentemente, según la invención, se utiliza la sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol o el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol para limitar la degradación de una amina, en particular la MEA, en la solución acuosa utilizada para desacidificar un efluente gaseoso, especialmente en el marco de la captación del CO<sub>2</sub> contenido en humos de combustión.

20

Preferentemente, según la invención, se utiliza el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol para limitar la degradación de una amina, en particular la DEA, en la solución acuosa utilizada para desacidificar un efluente gaseoso, especialmente en el marco de la desacidificación del gas natural.

25

Preferentemente, según la invención, se utiliza el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol para limitar la degradación de una amina, en particular la AMP, en la solución acuosa utilizada para desacidificar un efluente gaseoso, especialmente en el marco de la captación del CO<sub>2</sub> contenido en humos de combustión.

30

La solución absorbente según la invención lleva una cantidad de agentes inhibidores de la degradación definidos por la fórmula general antes descrita. La solución absorbente puede llevar uno o más agentes inhibidores de la degradación diferentes correspondientes a dicha fórmula general. Además, en la solución absorbente, los agentes inhibidores de la degradación según la invención pueden asociarse a otros compuestos inhibidores de la degradación de familias químicas diferentes. Según la invención, la solución absorbente lleva entre 5 ppm y un 5% en peso de agentes inhibidores de la degradación según la invención, preferentemente de 50 ppm a un 2% en peso, estando comprendido un excelente contenido en agentes inhibidores de la degradación en la solución entre 100 ppm y un 1% en peso.

35

Los ejemplos que se presentan a continuación permiten comparar e ilustrar los rendimientos de los agentes inhibidores de la degradación según la invención en términos de reducción de la degradación de las aminas en solución acuosa, de reducción de las emisiones de compuestos de degradación volátiles y de posibilidad de aumentar la concentración de aminas sin aumentar su degradación.

40

#### 45 Ejemplo 1

Las aminas de la solución absorbente pueden degradarse en una utilización según la invención que genera un consumo de la amina.

Los ensayos de degradación de una amina en solución acuosa son efectuados según el modo operativo siguiente.

50

Se ponen 100 g de solución de MEA (monoetanolamina) al 30% en peso en agua desionizada en un reactor de vidrio coronado por un condensador para evitar la evaporación del agua. Se calienta el reactor a 80°C en un bloque

calefactor eléctrico. Se agita la solución a 1.000 revoluciones por minuto mediante una barra imantada. La presencia de contrapalas impide la formación de un vórtice. Se pone en contacto un gas con la solución mediante un tubo sumergido durante 7 días a presión atmosférica. Según los ensayos, se hace variar la naturaleza del gas que se pone en contacto con la solución. Del mismo modo, los ensayos son realizados bien en ausencia, bien en presencia, de diferentes agentes inhibidores de la degradación incorporados a la solución acuosa de amina al 0,25% en peso.

Cuando se lleva a cabo el ensayo únicamente en presencia de CO<sub>2</sub> y en ausencia de oxígeno, el gas que se pone en contacto con la solución es una mezcla de 7 NI/h de nitrógeno y de 0,033 NI/h de CO<sub>2</sub> preparada en una cámara de mezcla. En este caso, el gas lleva únicamente CO<sub>2</sub> y nitrógeno.

Cuando se lleva a cabo el ensayo en presencia de CO<sub>2</sub> y de oxígeno, el gas que se pone en contacto con solución es una mezcla de 7 NI/h de aire atmosférico, es decir, del aire ambiental no purificado, y de 0,033 NI/h de CO<sub>2</sub> preparada en una cámara de mezcla. En este caso, el gas contiene CO<sub>2</sub>, nitrógeno y oxígeno, siendo el contenido en oxígeno en el gas del 21% aproximadamente.

Se realiza un análisis por cromatografía en fase gaseosa de la solución así degradada al final del ensayo. El método cromatográfico utiliza una columna polar, un gas vector, el helio, un patrón interno, el trietilenglicol y una detección FID (Flame Induced Detection). Este análisis permite determinar la concentración residual de MEA y, por lo tanto, el índice de degradación, definido por:

$$\text{Índice de degradación} = \left( 1 - \frac{[\text{MEA}]_{\text{final}}}{[\text{MEA}]_{\text{inicial}}} \right) * 100$$

La tabla 1 da los índices de degradación de una solución acuosa de MEA (monoetanolamina) al 30% en peso en presencia de un agente inhibidor de la degradación o no y sometida a un gas que contiene nitrógeno y CO<sub>2</sub> y que contiene o no oxígeno:

- Caso nº 1: sin oxígeno y sin aditivo
- Caso nº 2: en presencia de oxígeno y sin aditivo
- Caso nº 3: en presencia de oxígeno y en presencia de un aditivo antioxidante convencional, el sulfito de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).
- Caso nº 4: en presencia de oxígeno y en presencia de un aditivo según la invención, la sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol
- Caso nº 5: en presencia de oxígeno y en presencia de un aditivo según la invención, la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol

Tabla 1: comparación de los índices de degradación de la MEA al 30% en peso obtenidos en agua a 80°C en los diferentes casos.

| Caso | Contenido en O <sub>2</sub> | Nombre del aditivo                                  | Índice de degradación |
|------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| 1    | 0%                          | -                                                   | <3%                   |
| 2    | 21%                         | -                                                   | 70%                   |
| 3    | 21%                         | Sulfito de sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) | 71%                   |
| 4    | 21%                         | Sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol            | <3%                   |
| 5    | 21%                         | Sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol    | <3%                   |

Se ve claramente que:

1. la solución de MEA no se degrada en presencia sólo de CO<sub>2</sub> y en ausencia de oxígeno
2. la degradación de la MEA es atribuible a la presencia de oxígeno
3. en presencia de un agente antioxidante convencional reductor, tal como el sulfito de sodio, la degradación de la MEA en presencia de oxígeno no disminuye
4. en presencia de aditivos según la invención, la degradación de la MEA es llevada al mismo nivel que la constatada en ausencia de oxígeno, es decir, que se considera como nula, ya que es inferior a la indeterminación de la medida, que es del 3%.

En conclusión, los aditivos según la invención combaten eficazmente el efecto del oxígeno sobre la degradación de la MEA.

## Ejemplo 2

En particular, las aminas pueden degradarse por el oxígeno, lo que genera la formación de productos volátiles que son arrastrados en los efluentes gaseosos del procedimiento. Así, por ejemplo en el caso del tratamiento de humos de poscombustión en un procedimiento que utiliza una solución acuosa de MEA, se forman cantidades importantes de amoníaco. El amoníaco así formado es arrastrado a la atmósfera con los humos tratados, lo que plantea problemas en cuanto a la protección del medio ambiente.

La figura 1 presenta un seguimiento de la concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor en los casos 2, 3, 4 y 5 definidos en el ejemplo 1. [A] corresponde a la concentración de amoníaco en ppm en volumen en el gas de salida del reactor, y t representa el tiempo expresado en días. Los casos 2, 3, 4 y 5 están representados, respectivamente, por la curva 2 en trazo continuo, la curva 3 con cuadrados, la curva 4 con triángulos y la curva 5 con cruces.

La concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor es determinada mediante un análisis en línea por espectrometría de infrarrojos con Transformada de Fourier.

En el caso de los agentes inhibidores de la degradación según la invención, el contenido en  $\text{NH}_3$  es inferior a 10 ppm durante todo el ensayo (véanse las curvas 4 y 5), mientras que alcanza cerca de 2.000 ppm en el caso de un agente antioxidante convencional (véase la curva 3), el sulfito de sodio, y cerca de 2.500 ppm sin agente inhibidor de la degradación (véase la curva 2).

Este ejemplo muestra, pues, que los agentes inhibidores de la degradación según la invención son eficaces para reducir las emisiones de compuestos de degradación volátiles. Por consiguiente, en un procedimiento industrial que utilice una solución absorbente que contenga agentes inhibidores de la degradación según la invención, las emisiones de compuestos volátiles en cabeza de absorbedor serán mucho menores que en ausencia de agentes inhibidores de la degradación.

## Ejemplo 3

Este ejemplo muestra que la utilización de los agentes inhibidores de la degradación de la amina permite el aumento de la concentración de amina sin aumento de la degradación. Este ejemplo da los resultados obtenidos con una solución acuosa de MEA al 40% en peso.

Los ensayos de degradación de una amina en solución acuosa son efectuados según el modo operativo siguiente.

Se ponen 100 g de solución de MEA al 40% en peso en agua desionizada en un reactor de vidrio coronado por un condensador para evitar la evaporación del agua. Se calienta el reactor a  $80^\circ\text{C}$  en un bloque calefactor eléctrico. Se agita la solución a 1.000 revoluciones por minuto mediante una barra imantada. La presencia de contrapalas impide la formación de un vórtice. Se pone en contacto un gas con la solución mediante un tubo sumergido durante 7 días a presión atmosférica. Se llevan a cabo los ensayos bien en ausencia, bien en presencia, de un agente inhibidor de la degradación incorporado a la solución acuosa de amina a un 0,25% en peso.

Se realiza el ensayo en presencia de  $\text{CO}_2$  y de oxígeno: el gas que se pone en contacto con la solución es una mezcla de 7 NI/h de aire atmosférico, es decir, del aire ambiental no purificado, y de 0,033 NI/h de  $\text{CO}_2$ , realizada en una cámara de mezcla. El gas contiene, por lo tanto,  $\text{CO}_2$ , nitrógeno y oxígeno, siendo el contenido en oxígeno en el gas del 21% aproximadamente.

Se realiza un análisis por cromatografía en fase gaseosa de la solución así degradada al final del ensayo. El método cromatográfico utiliza una columna polar, un gas vector, el helio, un patrón interno, el trietilenglicol, y una detección FID (Flame Induced Detection). Este análisis permite determinar la concentración residual de MEA.

Se puede calcular, por lo tanto, la velocidad media de degradación durante el ensayo:

$$\text{Velocidad media de degradación} = \frac{[\text{MEA}]_{\text{inicial}} - [\text{MEA}]_{\text{final}}}{\text{duración del ensayo}} * \text{masa de solución}$$

Del mismo modo, se puede calcular el índice de degradación:

$$\text{Índice de degradación} = \left( 1 - \frac{[\text{MEA}]_{\text{final}}}{[\text{MEA}]_{\text{inicial}}} \right) * 100$$

5 La tabla 2 presenta las velocidades medias de degradación de la MEA obtenidas en las mismas condiciones en el caso nº 6 de una MEA al 40% en peso sin aditivo y en el caso nº 2 de una MEA al 30% en peso sin aditivo definido en el ejemplo 1.

10 Tabla 2: comparación de las velocidades medias de degradación de la MEA al 30% y al 40% en peso en ausencia de un agente inhibidor de la degradación según la invención.

| Caso | Contenido en O <sub>2</sub> | [MEA] en % en peso | Velocidad media de degradación (g/día) |
|------|-----------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| 2    | 21%                         | 30%                | 2,99                                   |
| 6    | 21%                         | 40%                | 3,72                                   |

15 La tabla 2 confirma que una solución acuosa de MEA al 40% en peso se degrada más deprisa que una solución de MEA al 30% en peso. Así, para una misma duración, la masa de MEA degradada es más importante en el caso de una solución acuosa de MEA al 40% en peso.

La tabla 3 da los índices de degradación de una solución acuosa de MEA al 40% en peso en presencia o no de un agente inhibidor de la degradación:

- 20 ● Caso nº 6: sin aditivo
- Caso nº 7: en presencia de un aditivo según la invención, la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
  - Caso nº 8: en presencia de un aditivo según la invención, el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
  - Caso nº 9: en presencia de un aditivo según la invención, el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
  - 25 • Caso nº 10: en presencia de un aditivo según la invención, el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
  - Caso nº 11: en presencia de un aditivo según la invención, el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
  - Caso nº 12: en presencia de un aditivo según la invención, el 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol
  - Caso nº 13: en presencia de un aditivo según la invención, el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol

30 Tabla 3: comparación de los índices de degradación de la MEA al 40% en peso obtenidos en agua a 80°C en ausencia y en presencia de un agente inhibidor de la degradación según la invención.

| Caso | Contenido en O <sub>2</sub> | Nombre del aditivo                               | Índice de degradación |
|------|-----------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| 6    | 21%                         | -                                                | 66%                   |
| 7    | 21%                         | Sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol | <3%                   |
| 8    | 21%                         | 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol                  | <3%                   |
| 9    | 21%                         | 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol                  | <3%                   |
| 10   | 21%                         | 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol              | <3%                   |
| 11   | 21%                         | 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol                  | <3%                   |
| 12   | 21%                         | 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol                       | <3%                   |
| 13   | 21%                         | 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol      | <3%                   |

35 Se ve claramente que, en presencia de un aditivo según la invención, la degradación de la MEA al 40% en peso en agua puede ser considerada como nula, ya que es inferior a la indeterminación de la medida, que es del 3%.

En conclusión, en el caso de la MEA, los aditivos según la invención permiten aumentar la concentración de amina comúnmente utilizada por el experto en la materia sin aumentar la degradación de la amina.

#### 40 Ejemplo 4

Este ejemplo muestra que la utilización de los agentes inhibidores de la degradación de la amina permite el aumento de la concentración de amina sin aumentar las emisiones de productos de degradación volátiles. Este ejemplo da los resultados obtenidos con una solución acuosa de MEA al 40% en peso.

La figura 2 presenta un seguimiento de la concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor en los casos 6 y 7 definidos en el ejemplo 3. [A] corresponde a la concentración de amoníaco en ppm en volumen en el gas de salida del reactor y t representa el tiempo expresado en días. Los casos 6 y 7 están representados, respectivamente, por la

La figura 3 presenta un seguimiento de la concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor en los casos 8 a 13 definidos en el ejemplo 3 y en una nueva evaluación del caso 6. [A] corresponde a la concentración de amoníaco en ppm en volumen en el gas de salida del reactor y t representa el tiempo expresado en días. Los casos 6, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 están representados, respectivamente, por la curva 6 con círculos blancos, la curva 8 con rombos blancos, la curva 9 con triángulos blancos, la curva 10 con cruces, la curva 11 con cuadrados blancos, la curva 12 con círculos negros y la curva 13 con cuadrados negros.

La concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor es determinada mediante un análisis en línea por espectrometría de infrarrojos con Transformada de Fourier.

En el caso de los agentes inhibidores de la degradación según la invención, el contenido en  $\text{NH}_3$  es inferior a 10 ppm durante todo el ensayo, mientras que sobrepasa rápidamente las 2.000 ppm sin agente inhibidor de la degradación. Se ve claramente que, en presencia de un aditivo según la invención, las emisiones de amoníaco ligadas a la degradación de la MEA al 40% en peso en agua se reducen considerablemente.

Este ejemplo muestra, pues, en el caso de la MEA, que los agentes inhibidores de la degradación según la invención permiten aumentar la concentración de amina comúnmente utilizada por el experto en la materia sin aumentar las emisiones de amoníaco.

Por consiguiente, en un procedimiento industrial que utilice una solución absorbente que contenga agentes inhibidores de la degradación según la invención, las emisiones de compuestos volátiles en cabeza de absorbedor serán mucho menores que en ausencia de agentes inhibidores de la degradación, incluso si la concentración de amina está aumentada con respecto a la concentración comúnmente utilizada por el experto en la materia.

## **Ejemplo 5**

Los ejemplos anteriores han mostrado la eficacia de los agentes inhibidores de la degradación según la invención para reducir la degradación de las aminas, en particular en el caso de la MEA, y esto mismo a un 40% en peso de amina. En este ejemplo, se muestra que los agentes inhibidores de la degradación según la invención son eficaces para reducir la degradación de la N,N-dietanolamina (DEA), muy utilizada, por ejemplo, en el caso del tratamiento del gas natural, y del 2-amino-2-metilpropanol-1 (AMP), utilizado, por ejemplo, en el caso de la captación del  $\text{CO}_2$  en los humos.

Este ejemplo da los resultados obtenidos con soluciones acuosas de DEA al 40% en peso y de AMP al 40% en peso.

Se efectúan los ensayos de degradación de una amina en solución acuosa según el modo operativo siguiente:

Se ponen 100 g de solución de amina al 40% en peso en agua desionizada en un reactor de vidrio coronado por un condensador para evitar la evaporación del agua. Se calienta el reactor a  $80^\circ\text{C}$  en un bloque calefactor eléctrico. Se agita la solución a 1.000 revoluciones por minuto mediante una barra imantada. La presencia de contrapalas impide la formación de un vórtice. Se pone en contacto un gas con la solución con ayuda de un tubo sumergido durante 7 días a presión atmosférica. Se realizan los ensayos bien en ausencia, bien en presencia, de un agente inhibidor de la degradación incorporado a la solución acuosa de amina al 0,25% en peso.

Se lleva a cabo el ensayo en presencia de  $\text{CO}_2$  y de oxígeno: el gas que se pone en contacto con la solución es una mezcla de 7 NI/h de aire atmosférico, es decir, del aire ambiental no purificado, y de 0,033 NI/h de  $\text{CO}_2$  preparada en una cámara de mezcla. El gas contiene, pues,  $\text{CO}_2$ , nitrógeno y oxígeno, siendo el contenido en oxígeno en el gas del 21% aproximadamente.

Se realiza un análisis por cromatografía en fase gaseosa de la solución así degradada al final del ensayo. El método cromatográfico utiliza una columna polar, un gas vector, el helio, un patrón interno, el trietilenglicol, y una detección FID (Flame Induced Detection). Este análisis permite determinar la concentración residual de amina y, por lo tanto, el índice de degradación, definido por:

$$\text{Índice de degradación} = \left( 1 - \frac{[\text{amina}]_{\text{final}}}{[\text{amina}]_{\text{inicial}}} \right) * 100$$

La tabla 4 da los índices de degradación de la DEA y del AMP en presencia o no de agentes inhibidores de la degradación:

- Caso nº 14: DEA al 40% en peso sin aditivo
- Caso nº 15: DEA al 40% en peso en presencia de un aditivo según la invención, el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol
- Caso nº 16: AMP al 40% en peso sin aditivo
- Caso nº 17: AMP al 40% en peso en presencia de un aditivo según la invención, el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol

Tabla 4: comparación de los índices de degradación de la DEA al 40% en peso y del AMP al 40% en peso obtenidos en agua a 80°C en ausencia y en presencia de un agente inhibidor de la degradación según la invención.

| Caso | Contenido en O <sub>2</sub> | Amina | Nombre del aditivo              | Índice de degradación |
|------|-----------------------------|-------|---------------------------------|-----------------------|
| 14   | 21%                         | DEA   | -                               | 44%                   |
| 15   | 21%                         | DEA   | 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol | <3%                   |
| 16   | 21%                         | AMP   | -                               | 8%                    |
| 17   | 21%                         | AMP   | 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol | <3%                   |

Se ve claramente que, en presencia de un agente inhibidor de la degradación según la invención, la degradación de la DEA al 40% en peso y del AMP al 40% en peso en agua pueden ser consideradas como nulas, ya que son inferiores a la indeterminación de la medida, que es del 3%.

En conclusión, los agentes inhibidores de la degradación según la invención combaten eficazmente el efecto del oxígeno sobre la degradación de la DEA y del AMP incluso a una gran concentración de amina.

#### Ejemplo 6

En particular, las aminas pueden degradarse por el oxígeno, generando la formación de productos volátiles, que son arrastrados en los efluentes gaseosos del procedimiento. Así, por ejemplo, en el caso de la DEA y del AMP se forman cantidades preocupantes de amoníaco.

La figura 4 presenta un seguimiento de la concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor en los casos 14 y 15 definidos en el ejemplo 5.

La figura 5 presenta un seguimiento de la concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor en los casos 16 y 17 definidos en el ejemplo 5.

[A] corresponde a la concentración de amoníaco en ppm en volumen en el gas de salida del reactor y t representa el tiempo expresado en días. Los casos 14, 15, 16 y 17 están representados, respectivamente, por la curva 14 con triángulos negros, la curva 15 con triángulos blancos, la curva 16 con rombos negros y la curva 17 con rombos blancos.

La concentración de amoníaco en el gas que sale del reactor es determinada mediante un análisis en línea por espectrometría de infrarrojos con Transformada de Fourier.

En el caso de los agentes inhibidores de la degradación según la invención, el contenido en NH<sub>3</sub> es siempre inferior a 10 ppm durante todo el ensayo (véanse las curvas 15 y 17), mientras que, sin agente inhibidor de la degradación, alcanza cerca de 300 ppm en el caso 14 y cerca de 110 ppm en el caso 16.

Este ejemplo muestra, pues, que los agentes inhibidores de la degradación según la invención son eficaces para reducir las emisiones de compuestos de degradación volátiles de las aminas, en particular en el caso de la DEA al 40% en peso en agua y en el caso del AMP al 40% en peso en agua. Por consiguiente, en un procedimiento industrial que utilice una solución absorbente que contenga agentes inhibidores de la degradación según la invención, las emisiones de compuestos volátiles serán mucho menores que en ausencia de agentes inhibidores de la degradación.

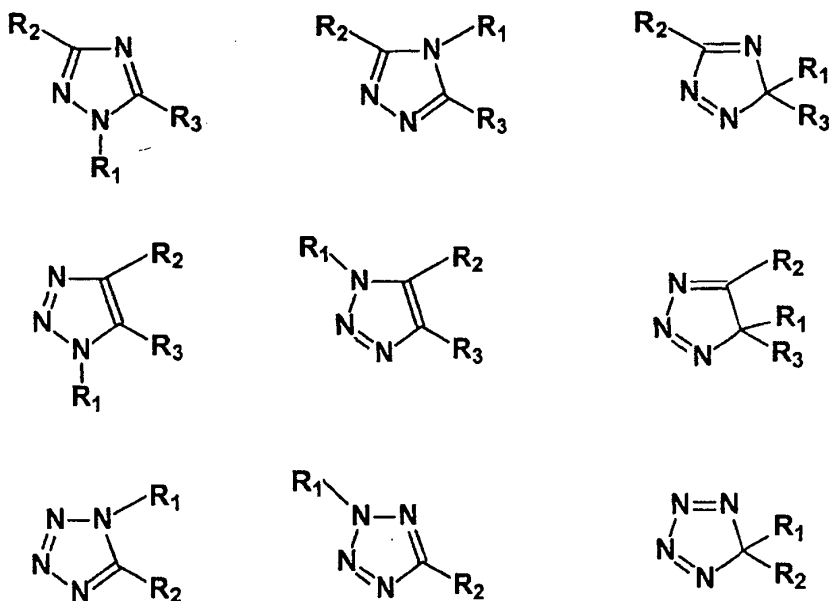


## REIVINDICACIONES

1. Solución absorbente para absorber los compuestos ácidos de un efluente gaseoso, cuya solución lleva:

- a) al menos una amina,  
 b) agua,  
 c) al menos un compuesto inhibidor de la degradación para limitar la degradación de dicha amina, siendo el compuesto inhibidor de la degradación un derivado de un triazol o de un tetrazol, un sustituyente al menos del cual lleva un átomo de azufre.

2. Solución absorbente según la reivindicación 1, donde dicho compuesto inhibidor de la degradación responde a una de las fórmulas generales siguientes:



donde el radical  $R_1$  es seleccionado entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno,  
☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,  
☐ un radical amino de fórmula general  $-NR_4R_5$ , donde el radical  $R_4$  y el radical  $R_5$  son independientemente seleccionados entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno o  
☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,

y donde cada uno de los radicales  $R_2$  y  $R_3$  es independientemente seleccionado entre los elementos siguientes:

a) -S-X, donde el radical X es seleccionado entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno,  
☐ un elemento alcalino o alcalinotérreo,  
☐ un metal monovalente o multivalente,  
☐ un catión amonio  $NH_4^+$  o resultante de la protonación de una función amina,  
☐ un catión fosfonio,  
☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,  
☐ un radical seleccionado entre un radical tiil-triazol, tio-triazol, tiil-tetrazol y tio-tetrazol,

b) un átomo de hidrógeno,

c) un radical hidroxilo,

d) un radical amino de fórmula general  $-NR_4R_5$ , donde el radical  $R_4$  y el radical  $R_5$  son independientemente

seleccionados entre:

- ☐ un átomo de hidrógeno,
- ☐ un radical hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono,

5

e) un radical de 1 a 12 átomos de carbono.

10

3. Solución absorbente según la reivindicación 2, donde al menos uno de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X es un grupo hidrocarbonado de entre 1 y 12 átomos de carbono y contiene además al menos un compuesto seleccionado entre un heteroátomo y un halógeno.

15

4. Solución absorbente según la reivindicación 3, donde al menos uno de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X lleva al menos una función seleccionada entre el grupo consistente en una función hidroxilo, una función cetona, una función carboxílica, una función amina y una función nitrilo.

20

5. Solución absorbente según una de las reivindicaciones 2 a 4, donde al menos dos radicales seleccionados entre  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X son grupos hidrocarbonados unidos por un enlace covalente para formar un anillo constituido por 5, 6, 7 ó 8 átomos.

25

6. Solución absorbente según una de las reivindicaciones precedentes, donde la solución lleva entre un 10% y un 99% en peso de amina, entre un 1% y un 90% en peso de agua y entre 5 ppm y un 5% en peso de compuesto inhibidor de la degradación.

30

7. Solución absorbente según una de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto inhibidor de la degradación es seleccionado entre el grupo consistente en: el 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, una sal del 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, el 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, una sal del 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, el 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditio, una sal del 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditio, el [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, una sal del [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, el 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, una sal del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, el 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, el ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, una sal de el ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, el 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, una sal del 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, el 5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(metiltio)-1H-tetrazol, el 5-(etiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(etiltio)-1H-tetrazol, el 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, una sal de la 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y una sal del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.

45

8. Solución absorbente según una de las reivindicaciones precedentes, donde la amina es seleccionada entre el grupo consistente en: la N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, la piperazina, la monoetanolamina, la dietanolamina, la metildietanolamina, la diisopropanolamina, la diglicolamina, el 2-amino-2-metilpropanol-1, una sal de la glicina y una sal de la taurina.

50

9. Solución absorbente según una de las reivindicaciones precedentes, donde la amina es seleccionada entre la monoetanolamina, la dietanolamina y el 2-amino-2-metilpropanol-1 y donde el compuesto inhibidor de la degradación es seleccionado entre el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, el 5-mercapto-1-metiltetrazol, el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, la sal de sodio del 5-mercapto-1-metiltetrazol, la sal de sodio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y la sal de potasio del 5-mercapto-1-metiltetrazol.

60

10. Solución absorbente según una de las reivindicaciones 8 y 9, que lleva al menos un 39% en peso de monoetanolamina.

11. Procedimiento para absorber compuestos ácidos contenidos en un efluente gaseoso, donde se pone en contacto el efluente gaseoso con una solución acuosa que lleva al menos una amina y donde se controla la degradación de dicha amina introduciendo al menos un compuesto inhibidor de la degradación derivado de un triazol o de un tetrazol, que lleva al menos un sustituyente que tiene un átomo de azufre.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde la solución acuosa es utilizada para absorber compuestos ácidos contenidos en uno de los efluentes del grupo consistente en el gas natural, los humos de combustión, los gases de síntesis, los gases de refinería, los gases obtenidos en cola del procedimiento Claus, los gases de fermentación de la biomasa, los gases de las fábricas de cemento y los humos de incineradores.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el efluente gaseoso lleva al menos 500 ppm en volumen de oxígeno.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, donde se añade a la solución acuosa al menos un compuesto inhibidor de la degradación seleccionado entre el grupo consistente en: el 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-(3-piridil)-1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(2-tienil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-metil-5-(3-tienilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, una sal del 4-ciclohexil-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-ol, el 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, una sal del 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, el 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditiol, una sal del 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3,5-ditiol, el [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, una sal del [1,2,4]triazolo[4,3-a]piridino-3-tiol, el 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, una sal del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, el 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-metil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-etil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, el 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, el ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, una sal de el ácido 5-mercapto-1-tetrazolacético, el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, una sal del 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, el 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, una sal del 3-amino-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol, el 5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(metiltio)-1H-tetrazol, el 5-(etiltio)-1H-tetrazol, una sal del 5-(etiltio)-1H-tetrazol, el 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, una sal del 1-metil-5-(metiltio)-1H-tetrazol, el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, una sal del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, una sal de la 5-(trifluorometil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y una sal del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.

15. Procedimiento según la reivindicación 11, donde, para limitar la degradación de una de las aminas seleccionada entre la monoetanolamina, la dietanolamina y el 2-amino-2-metilpropanol-1, estando la amina en una solución acuosa utilizada para captar el CO<sub>2</sub> de los humos de combustión, se añade a la solución acuosa al menos un compuesto inhibidor de la degradación seleccionado entre el grupo consistente en: el 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, el 5-mercapto-1-metiltetrazol, el 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, el 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol, la sal de sodio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 1H-5-mercapto-1,2,3-triazol, la sal de sodio del 5-mercapto-1-metiltetrazol, la sal de sodio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de sodio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 1H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-isopropil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, la sal de potasio del 4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol y la sal de potasio del 5-mercapto-1-metiltetrazol.

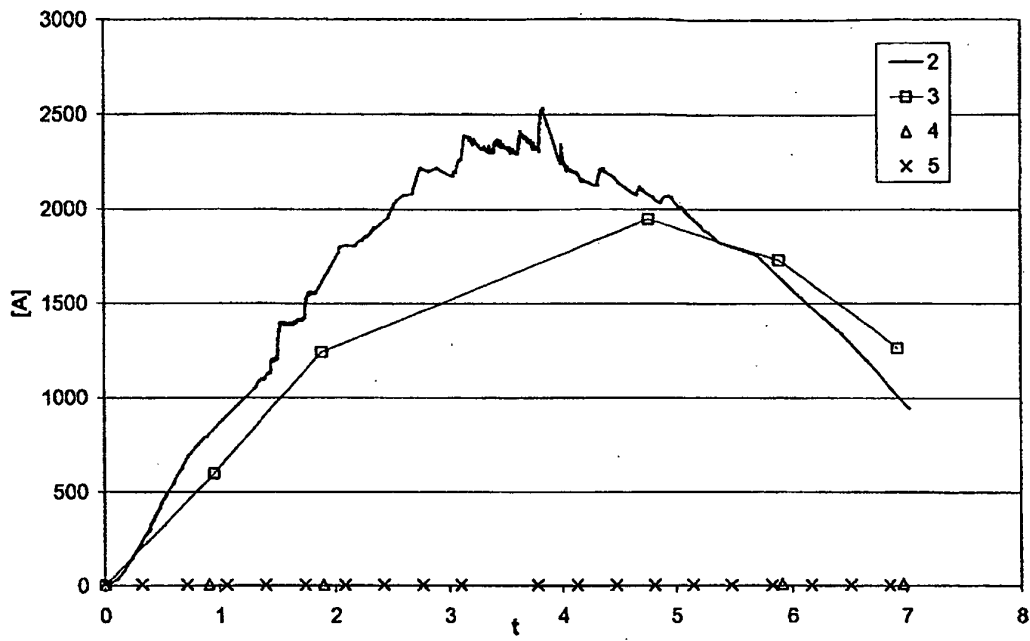


FIG. 1

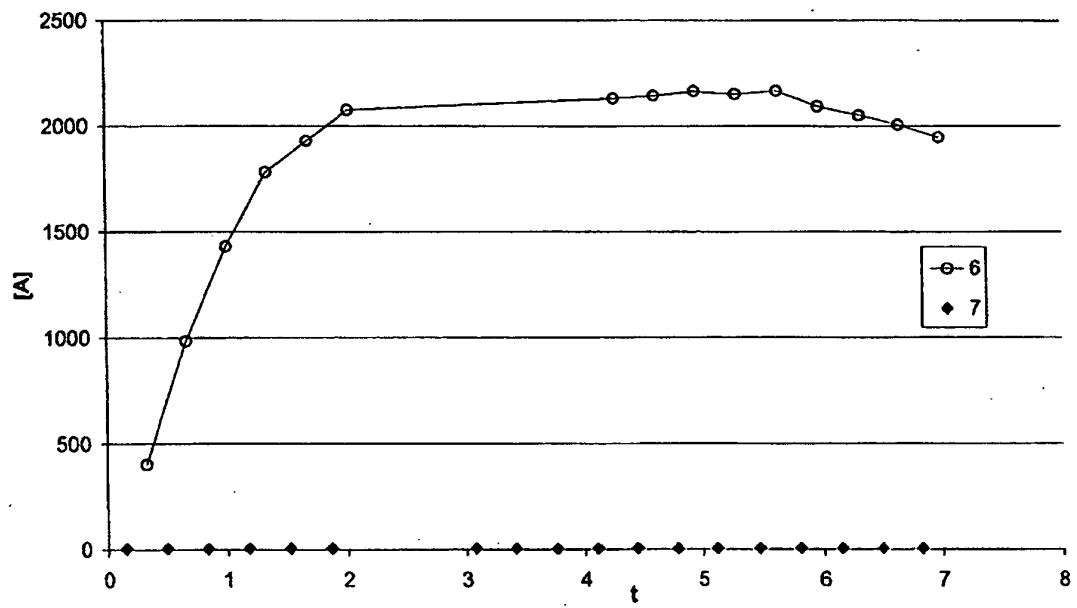


FIG. 2

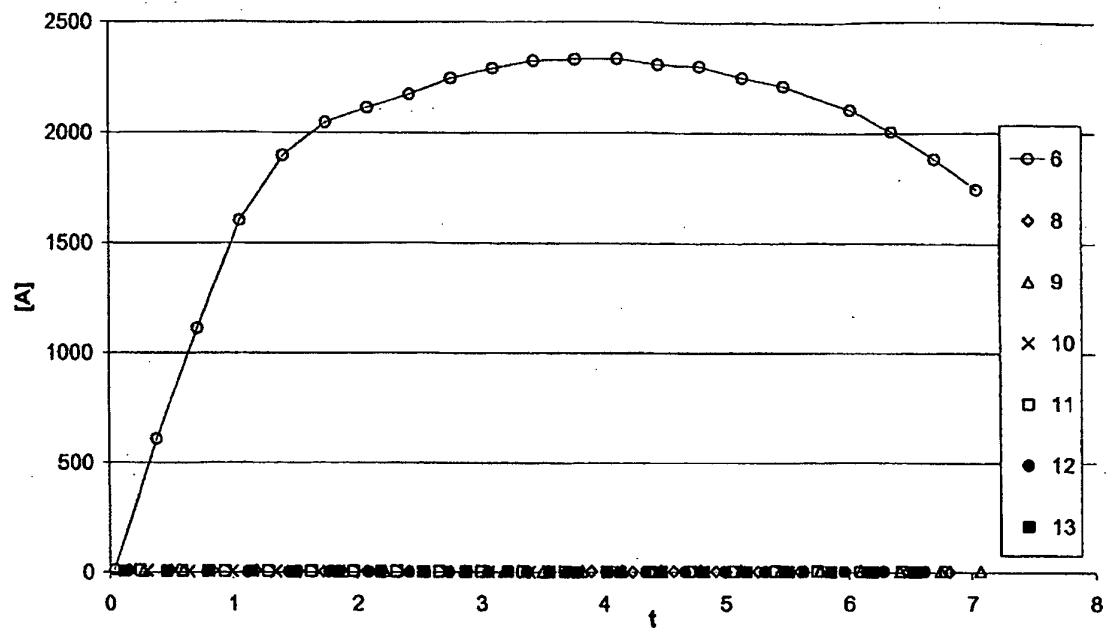


FIG. 3

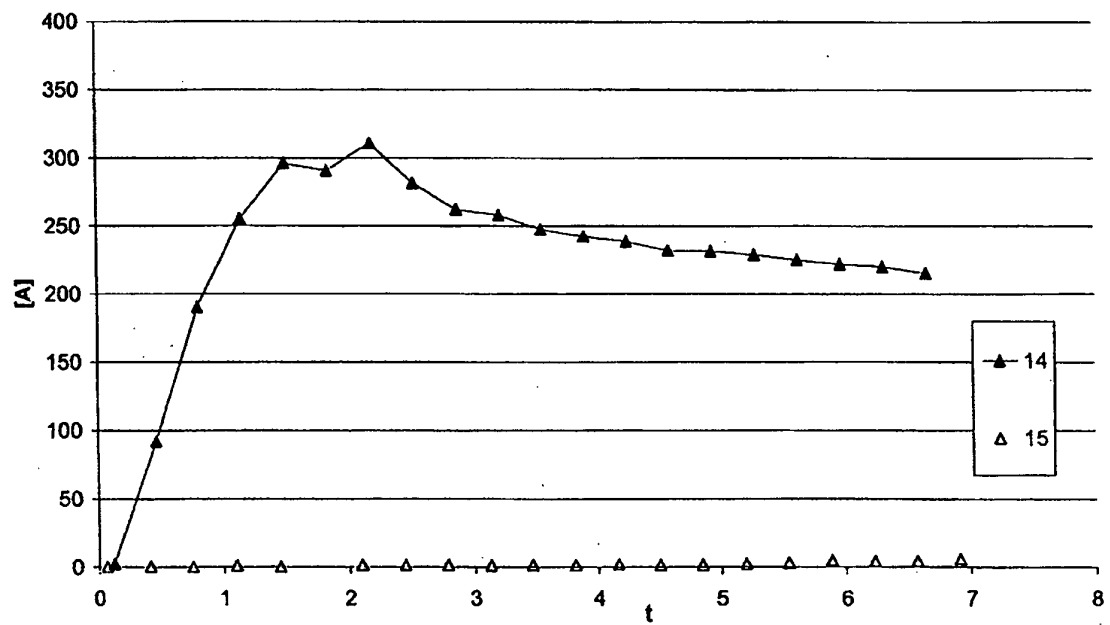


FIG. 4

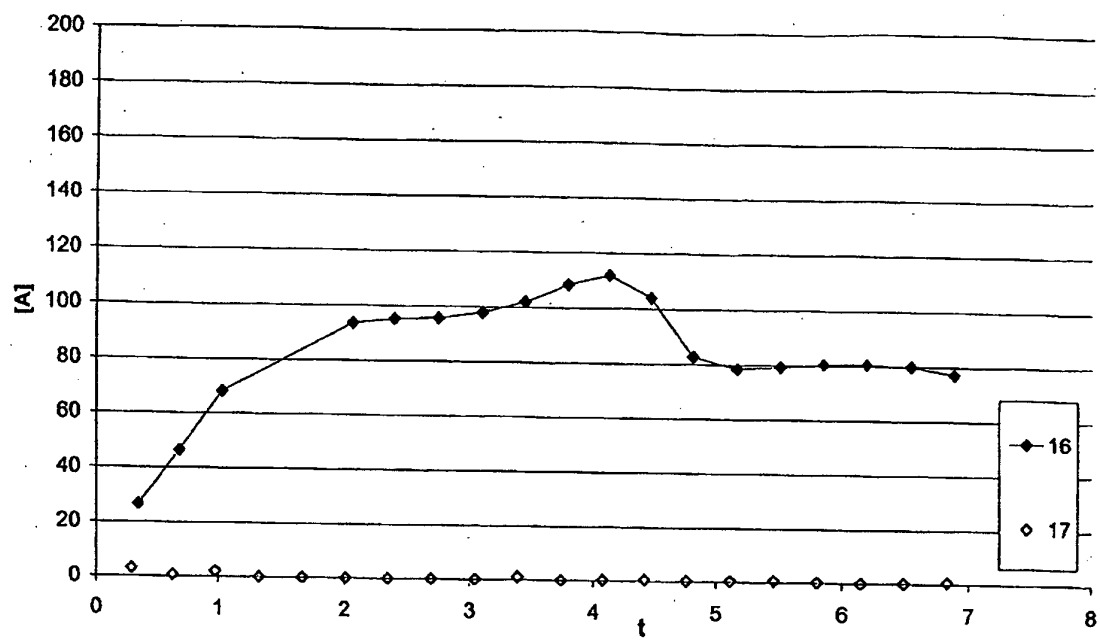


FIG. 5