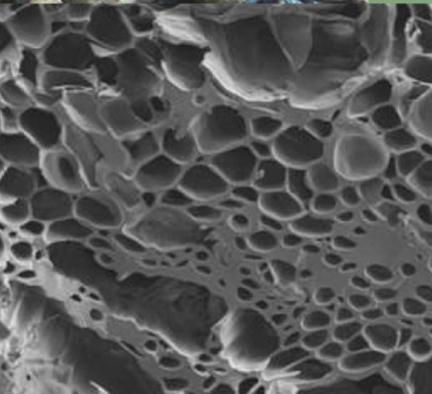




Universidad de León

INSTITUTO DE MEDIO AMBIENTE,
RECURSOS NATURALES Y BIODIVERSIDAD.
ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

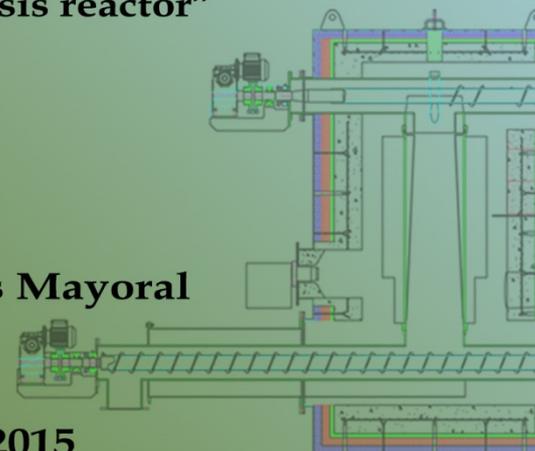
PRODUCCIÓN DE BIOCHAR A PARTIR DE
VIÑAS AGOTADAS MEDIANTE PIRÓLISIS EN
REACTOR A ESCALA PILOTO Y EN REACTOR
MÓVIL ENERGÉTICAMENTE SOSTENIBLE



**“Biochar production from vineyards residues in a
pilot plant scale pyrolysis reactor and in a
self-sustainable pyrolysis reactor”**

José Guillermo Rosas Mayoral

León, enero de 2015





UNIVERSIDAD DE LEÓN

**INSTITUTO DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y
BIODIVERSIDAD**

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PRODUCCIÓN DE BIOCHAR A PARTIR DE VIÑAS AGOTADAS MEDIANTE
PIRÓLISIS EN REACTOR A ESCALA PILOTO Y EN REACTOR MÓVIL
ENERGÉTICAMENTE SOSTENIBLE**

“Biochar production from vineyards residues in a pilot plant scale pyrolysis reactor and in a self-sustainable pyrolysis reactor”

Directores:

Dra. Marta Elena Sánchez Morán

Dr. Jorge Cara Jiménez

Tesis presentada por:

José Guillermo Rosas Mayoral

Para optar al grado de Doctor

León, enero 2015

A mis padres y hermanas, que a pesar de la distancia han sido mi gran apoyo y motivación. A María y toda mi familia de este lado del Atlántico.

Agradecimientos

Quiero mostrar mi sincero agradecimiento a mis directores de tesis, Dra. Marta Elena Sánchez Morán y Dr. Jorge Cara Jiménez por su guía y apoyo a lo largo de estos años de trabajo conjunto; al Dr. Antonio Morán por haberme permitido formar parte de este grupo de investigación y su apoyo; a todos mis compañeros del IRENA, especialmente a Natalia Gómez por su ayuda y apoyo incondicional y las interminables horas de laboratorio compartidas y a Daniel Blanco por sus valiosos consejos. Agradezco también al personal de Mecanotaf y Bodegas Torres que sin ellos este trabajo simplemente sería inexistente; al Dr. Ondřej Mašek y el grupo de investigación del UKBRC de la Universidad de Edimburgo por su hospitalidad y enseñanzas.

Gracias a todos

Contenido

Contenido	I
Índice de tablas	V
Índice de figuras	IX
Resumen	XIII
Abstract	XV
Lista de abreviaturas	XVII
1. Introducción general	1
1.1 Los viñedos.....	3
1.2 Partes de la viña.....	4
1.3 Tipos de conducción de las viñas.....	5
1.3.1 Formas libres.....	5
1.3.2 Formas apoyadas	5
1.4 El viñedo para vinificación	7
1.4.1 Cultivo de viñedos en el mundo.....	7
1.4.2 Cultivo de viñedos en España	7
1.4.3 El ciclo productivo de la vid	10
1.5 Gestión de residuos en España 2008-2015	11
1.5.1 Gestión de los residuos de viñedos en España.....	13
1.6 Residuos de viñedos de la industria vitivinícola para la producción de biochar.....	14
1.6.1 Parámetros que determinan la cantidad de residuos de cepas de una hectárea cultivada.....	15
1.7 Bibliografía consultada	16
2. Antecedentes	17
2.1 Pirólisis.....	19
2.1.1 Definición de pirólisis.....	19
2.1.2 Breve historia de la pirólisis	20

2.2	Tipos generales de pirólisis.....	21
2.2.1	Pirólisis rápida.....	21
2.2.2	Pirólisis lenta.....	21
2.2.3	Variantes de la pirólisis.....	21
2.3	Definición de biochar.....	22
2.3.1	El concepto de biochar-bioenergía.....	24
2.3.2	Beneficios medioambientales. Combatiendo el cambio climático.....	25
2.3.3	Contexto histórico del uso del biochar.....	26
2.3.4	Biomasa para la producción de biochar.....	27
2.3.5	Propiedades físico-químicas del biochar.....	28
2.4	Bibliografía consultada.....	32
3.	Objetivos y metodología general.....	35
3.1	Objetivos del trabajo.....	37
3.2	Objetivos específicos.....	37
3.3	Materiales.....	37
3.4	Metodología General.....	38
3.4.1	Ensayos en laboratorio.....	40
3.4.2	Ensayos en planta piloto.....	40
3.4.3	Análisis del residuo a tratar y de los productos de pirólisis.....	40
3.5	Diseño y fabricación del reactor térmicamente autosostenible de demostración.....	41
3.5.1	Puesta en marcha del reactor térmicamente autosostenible de demostración.....	42
3.6	Análisis de Ciclo de Vida (ACV).....	42
3.7	Diseño conceptual de reactor a gran escala.....	42
4.	Ensayos en termobalanza. Cinética de la pirólisis de madera de vid.....	43
4.1	Introducción.....	45
4.1.1	Uso de los análisis térmicos.....	46
4.1.2	El equipo de análisis termogravimétrico: la termobalanza.....	47
4.1.3	Mecanismo de la pirólisis de biomasa lignocelulósica.....	48
4.1.4	Cinética.....	50
4.1.5	Modelos cinéticos para la pirólisis de biomasa.....	51
4.2	Material y Métodos.....	52
4.2.1	Material.....	52
4.2.2	Equipo de termobalanza.....	53
4.2.3	Métodos.....	53
4.3	Resultados y discusión.....	58
4.3.1	Resultados de los ensayos termogravimétricos.....	58
4.3.2	Resultados de los cálculos de los parámetros cinéticos.....	61
4.4	Conclusiones.....	67
4.5	Bibliografía consultada.....	69

5.	Producción de biochar de madera de cepas arrancadas.....	73
5.1	Introducción.....	75
5.2	Material y métodos.....	75
5.2.1	Descripción del reactor de pirólisis a escala piloto (RPP) y condiciones de trabajo.....	75
5.2.2	Descripción del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM) y condiciones de trabajo.....	77
5.2.3	Material a pirolizar.....	80
5.2.4	Montaje de toma de muestras en el reactor de pirólisis escala piloto (RPP).....	80
5.2.5	Técnicas analíticas.....	81
5.2.6	Balance de materia-energía del proceso de pirólisis en el reactor a escala piloto (RPP).....	83
5.2.7	Caracterización de la fracción sólida (carbonizado) como biochar.....	84
5.3	Resultados y discusión.....	90
5.3.1	Caracterización de la madera de cepas arrancadas.....	90
5.3.2	Consumo energético del reactor de pirólisis a escala piloto.....	93
5.3.3	Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos.....	94
5.3.4	Caracterización de la fracción gaseosa.....	95
5.3.5	Análisis químico de la fracción sólida y líquida.....	97
5.3.6	Balance de materia-energía de los ensayos en el RPP.....	100
5.3.7	Caracterización de la fracción sólida (carbonizado) como biochar.....	102
5.4	Conclusiones.....	119
5.5	Bibliografía consultada.....	121
6.	Análisis de ciclo de vida.....	125
6.1	Introducción.....	127
6.2	Material y métodos.....	129
6.2.1	Objetivo, alcance y herramientas del ACV.....	129
6.2.2	Unidad funcional del ACV.....	130
6.2.3	Sistema del ACV.....	131
6.2.4	Escenarios a estudiar.....	131
6.2.5	Reducción de emisiones de CO ₂ por botella de vino.....	132
6.2.6	Límites del ACV.....	133
6.3	Etapa de inventario.....	134
6.3.1	Operación del reactor.....	134
6.3.2	Transporte de material para pirolizador fijo.....	136
6.3.3	Transporte de material para pirolizador móvil.....	139
6.3.4	Disposición final del biochar.....	141
6.3.5	Producción de vino.....	141
6.4	Análisis del impacto ambiental.....	142
6.5	Resultados y discusión.....	145
6.5.1	Quema de madera en el campo.....	145
6.5.2	Reactor de pirólisis.....	146
6.5.3	Reducción de emisiones de CO ₂ por botella de vino.....	149

6.5.4	Comparativa de impactos en las categorías evaluadas por el método CML 2 baseline 2000	150
6.6	Conclusiones, interpretación del Análisis de Ciclo de Vida	152
6.7	Bibliografía consultada	154
7.	Diseño conceptual de un pirolizador a gran escala	157
7.1	Introducción.....	159
7.2	Material y métodos.....	161
7.2.1	Material.....	161
7.2.2	Requisitos de la planta de pirólisis.....	162
7.3	Cálculo de las dimensiones del horno rotatorio.....	163
7.3.1	Transporte de material en el interior del horno rotatorio	163
7.4	Resultados.....	171
7.4.1	Dimensionamiento del horno rotatorio.....	171
7.4.2	Verificación del tipo de movimiento transversal del material en el horno rotatorio	172
7.4.3	Caudales de material esperados.....	173
7.5	Conclusiones	174
7.6	Bibliografía consultada	176
8.	Conclusiones generales y trabajos futuros.....	177
8.1	Conclusiones generales	179
8.2	Trabajos futuros.....	181
8.3	General conclusions.....	183
8.4	Future works	185
9.	Anexos	187
9.1	Mapa mundial de explotaciones de viñedos	189
9.2	Tablas.....	190
9.3	Planos orientativos de las dimensiones del horno rotatorio calculado	195
9.4	Fichas técnicas de biochar estándar del Centro de Investigación del Biochar del Reino Unido (UKBRC)	199

Índice de tablas

Tabla 1.1. Ejemplos de marcos de plantación y densidad de viña	15
Tabla 2.1. Tipos de pirólisis y rendimientos típicos de productos. Adaptado de Bridgwater (2007)	22
Tabla 2.2. Lista de algunos beneficios del biochar observados y autores que los han estudiado.....	23
Tabla 2.3. Componentes de la biomasa lignocelulósica y sus rangos de descomposición térmica	27
Tabla 2.4. Rangos de valores típicos del análisis inmediato del biochar	29
Tabla 4.1. Procesos durante la pirólisis de materia lignocelulósica (Parthasarathy et al., 2013)	49
Tabla 4.2. Análisis inmediato de la madera de cepas arrancadas (MCA) en laboratorio (Lab.) y su comparativa con resultados obtenidos en termobalanza.....	59
Tabla 4.3. Parámetros característicos del proceso de pirólisis de la madera de cepas para distintas velocidades de calentamiento.....	60
Tabla 4.4. Comparativa de la energía de activación (E) calculada por los dos métodos propuestos	64
Tabla 5.1. Materia distinta a madera de cepas arrancadas de una muestra de MCA y su densidad aparente en condiciones de material tal cual es recibido, (cantidad de suelo calculada en el capítulo 4).....	91
Tabla 5.2. Caracterización química de la madera de cepas arrancadas (MCA) y de otros materiales de la base de datos Phyllis2	92
Tabla 5.3. Energía consumida por la planta piloto de pirólisis por kilogramo de MCA tratado.....	93
Tabla 5.4. Composición de la fracción gaseosa de la pirólisis de MCA en la planta piloto, poder calorífico superior (PCS), inferior (PCI) y densidad a 0 y 25 °C de temperatura de referencia	95
Tabla 5.5. Energía contenida en la fracción gaseosa obtenida en la planta piloto por kilogramo de material tratado y eficiencia de gas frío	97
Tabla 5.6. Caracterización química de la fracción sólida de pirólisis de MCA obtenida en el reactor de pirólisis escala piloto (FR-RPP) y en el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM)	98
Tabla 5.7. Caracterización de la fase pesada de la fracción líquida de la pirólisis de MCA en la planta piloto	99
Tabla 5.8. Tabla resumen de datos de rendimientos, poder calorífico y energía contenida en las fracciones de la pirólisis de MCA	100
Tabla 5.9. Evaluación de potencial de proceso autotérmico.....	102
Tabla 5.10. Distribución de tamaño de partícula en la fracción sólida obtenida de la pirólisis de MCA en el reactor a escala piloto (FS-RPP) y el pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM)	103

Tabla 5.11. Resultados en base seca del análisis de los carbonizados (fracción sólida) de MCA producidos en el reactor piloto (FS-RPP) y pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (FS-PAM) como fertilizante orgánico	104
Tabla 5.12. Valores límite de concentración de metales pesados en fertilizantes según la legislación española, el EBC e IBI en miligramos por kilogramo de materia seca y contenidos en las fracciones sólidas obtenidas	107
Tabla 5.13. Concentraciones de los 16 hidrocarburos policíclicos aromáticos prioritarios (HAPs) de la EPA encontrados en el carbonizado de madera de cepas arrancadas.....	109
Tabla 5.14. Relaciones molares H/C y O/C para el carbonizado de madera de cepas arrancadas obtenido en la planta piloto.....	110
Tabla 5.15. Porcentaje de carbono estable presente en el carbonizado (fracción sólida) de madera de cepas arrancadas y un compost comercial. El porcentaje es relativo a la cantidad de carbono presente en el carbonizado	112
Tabla 5.16. Porcentaje de carbono lábil o de rápida degradación o mineralización presente en el carbonizado de MCA y en el compost comercial. El porcentaje es relativo a la cantidad de carbono presente en el carbonizado	114
Tabla 5.17. Contenido de cenizas de las fracciones X>4mm y compuesta de las muestras FS-RPP y FS-PAM	115
Tabla 5.18. Parámetros de textura superficial determinados para el carbonizado de madera de cepas arrancadas obtenido en la planta piloto y en el reactor móvil.....	115
Tabla 6.1. Tiempo requerido para tratar una unidad funcional (UF) y del total de madera arrancada en base anual	135
Tabla 6.2. Diferencias en los casos 5 y 6 de operación del reactor para funcionamiento en modo móvil y fijo.....	136
Tabla 6.3. Distancias entre las fincas y el punto de tratamiento donde se encuentra el reactor...	137
Tabla 6.4. Recorrido del reactor móvil.....	140
Tabla 6.5. Datos de partida para el Análisis de Ciclo de Vida de la producción de biochar a partir de madera de cepas arrancadas	142
Tabla 6.6. Potencial de reducción de huella de carbono por botella de vino (75 cl) producida en la bodega	149
Tabla 7.1. Grados de llenado óptimo para pendientes comunes de hornos rotatorios, (Duda, 1977).....	165
Tabla 7.2. Valores de grado de llenado teórico “ Φ ” de hornos rotatorios en función del ángulo central “ α ”. Fuente: Duda (1977).....	167
Tabla 7.3. Datos para dimensionamiento del horno rotatorio.....	170
Tabla 7.4. Resultados de los cálculos de los parámetros del horno rotatorio	171
Tabla 7.5. Parámetros de verificación de movimiento transversal en condiciones supercríticas	172
Tabla 7.6. Valores mínimos y máximos de velocidad de rotación para los que se obtiene un movimiento transversal en condiciones supercríticas y sus correspondientes tiempos de residencia (t) y caudal másico de material (Q).....	173

Tabla 7.7. Flujos de materia del horno rotatorio para 2000 kg/h de material alimentado y la energía disponible en gases y líquidos.....	174
Tabla A. 1 Tiempo requerido para tratar una UF del sistema estudiado y comparación de modos de trabajo del reactor, modo fijo o móvil	190
Tabla A. 2. Comparativa de las emisiones equivalentes para cada categoría de impacto ambiental para los ciclos de vida estudiados, quema de la madera y producción de biochar en el pirolizador térmicamente autosostenible en modo fijo y móvil.	191
Tabla A. 3. Lista de empresas dedicadas al diseño, construcción o comercialización de equipos de pirólisis a escala industrial.....	192

Índice de figuras

Figura 1.1. Superficie (ha) de viñedos en España agrupados por tipo de explotación (datos de la encuesta base de viñedos 2009)	8
Figura 1.2. Explotaciones españolas de viñedos agrupados por tamaño de viñedos en hectáreas (datos de la encuesta base de viñedos 2009)	8
Figura 1.3. Superficie de viñedos en España, (adaptado de ECYRCE 2013).....	9
Figura 1.4. Evolución de la superficie de viñedo en España desde 2005 a 2012 (datos de ECYRCE 2013)	10
Figura 1.5. Evolución de la producción de uva en función de la edad de la viña (adaptado de 100 años de La Rioja Alta, 1990)	11
Figura 2.1 Productos de la pirólisis	19
Figura 2.2. Comparativa del tiempo de residencia del carbono de la biomasa y del biochar en suelo. Adaptado de: Lehmann et al., (2006).....	23
Figura 2.3. Representación del uso de la pirólisis de biomasa para generar energía y fijar carbono en el suelo	26
Figura 3.1. Esquema de la metodología general de trabajo	39
Figura 4.1. Conjunto horno-microbalanza (a) y detalle del portamuestras en el brazo de la microbalanza (b) de la termobalanza SDT Q600.....	48
Figura 4.2. Mecanismo de reacción de una sola etapa, solo se consideran las condiciones iniciales y finales.....	51
Figura 4.3. Termobalanza Texas Instrument modelo SDT Q 600 utilizada en los ensayos termogravimétricos.....	53
Figura 4.4. Curvas TG de la pirólisis de madera de cepas a distintas velocidades de calentamiento	59
Figura 4.5. Curvas DTG de la madera de cepas a distintas velocidades de calentamiento.....	61
Figura 4.6. Representación gráfica del grado de transformación (α) de la materia en función de la temperatura	62
Figura 4.7. Representación gráfica de Log de β frente $1000/T$ y la recta de ajuste para cada velocidad de calentamiento, para el método de Flynn y Wall	63
Figura 4.8. Representación gráfica de Log de β frente $1.000/T$ y la recta de ajuste para cada velocidad de calentamiento, para el método de Vyazovkin.....	64
Figura 4.9. Factor pre-exponencial o de factor de frecuencia en función del grado de conversión de la materia.....	66
Figura 4.10. Representación gráfica del $\ln [-\ln (1-\alpha(T))]$ frente a $\ln \beta$ para la determinación del grado de reacción n	67
Figura 5.1. Esquema del reactor de pirólisis a escala planta piloto del IRENA.....	76
Figura 5.2. Fotografías del reactor de pirólisis a escala planta piloto (RPP) del IRENA.....	77

Figura 5.3. Diagrama básico del reactor térmicamente autosostenible y móvil diseñado por Mecnotaf S.A. e IRENA.	78
Figura 5.4. Pirolizador térmicamente autosostenible y móvil (PAM) en un viñedo.....	79
Figura 5.5. Esquema del PPR y el sistema para muestreo de líquidos y gases acoplado al reactor de pirólisis (en el recuadro discontinuo).....	81
Figura 5.6. Fotografías del biochar durante los experimentos de incubación	87
Figura 5.7. Rango de tamaños de poros, técnicas de caracterización e interacciones fisicoquímicas relevantes del biochar con el suelo y medio que lo rodea	88
Figura 5.8. Distintos tipos de volúmenes que se pueden determinar para partículas porosas.....	89
Figura 5.9. Madera de cepas arrancadas	91
Figura 5.10. Distribución de partículas en milímetros de una muestra representativa de MCA.....	92
Figura 5.11. Gráfica de rendimientos de productos de pirólisis para distintos ensayos de producción de biochar	94
Figura 5.12. Diagrama de energías por kilogramo de MCA.....	101
Figura 5.13. Representación de las propiedades del biochar (círculo más externo), las propiedades del suelo en las que puede repercutir la aplicación del biochar (círculo medio) y sobre la biota presente (círculo central). Adaptado de Lehmann et al., (2011) ..	105
Figura 5.14. Diagrama de Van Krevelen para la biomasa de madera de cepas arrancadas (MCA), las fracciones sólidas (carbonizado) obtenidas de los dos equipos de pirólisis (FS-RPP y FS-PAM).....	111
Figura 6.1. Límites del sistema para el caso del pirolizador fijo	133
Figura 6.2. Límites del sistema para el caso del pirolizador móvil	133
Figura 6.3. Diagrama de red para el ciclo de vida de la madera en el sistema de referencia (la madera se quema en el campo).....	145
Figura 6.4. Diagrama de red del proceso del reactor de pirólisis, (a) reactor trabajando en modo fijo y (b) en modo móvil.....	146
Figura 6.5. Diagrama de ciclo de vida del escenario reactor fijo.....	147
Figura 6.6. Diagrama de red del ciclo de vida del escenario reactor móvil.....	148
Figura 6.7. Comparativa de impacto sobre las distintas categorías de impacto ambiental del método CML 2 baseline 2000	151
Figura 7.1. Distribución de sectores de la industria del biochar de un total de 175 participantes del estudio del <i>International Biochar Initiative</i> (IBI). Adaptado de: Estado de la industria del biochar 2013 (IBI)	160
Figura 7.2. Distribución geográfica de empresas de la industria del biochar de un total de 175 participantes del estudio del <i>International Biochar Initiative</i> (IBI). Adaptado de: Estado de la industria del biochar 2013 (IBI)	160
Figura 7.3. Diagrama de flujo del material a través del proceso de pirólisis.....	162
Figura 7.4. Tipos de movimiento transversal del material en el interior de un horno rotatorio, a) movimiento subcrítico, b) movimiento supercrítico	164
Figura 7.5. Índice de llenado de un horno rotatorio.....	166

Figura A. 1 Mapa de superficie de viñedos en el mundo, adaptado del Informe Estadístico del Mundo Vitivinícola 2013 del OVI.....189

Resumen

El presente trabajo se centra en la producción de biochar mediante el tratamiento térmico de pirólisis a partir de biomasa lignocelulósica, desde una perspectiva práctica, controlada y sostenible. Además, también se establecen las bases para el diseño y fabricación de un reactor de pirólisis térmicamente auto-sostenible a escala demostración que pueda ser transportado a distintos emplazamientos sin infraestructuras, y su posible escalado a nivel industrial.

En este trabajo se plantea la gestión de un residuo de la industria vitivinícola generando un producto con mayor valor añadido, logrando a la vez una disminución en la huella de carbono. Uno de los condicionantes de este trabajo fue que el material debía utilizarse con el menor pretratamiento posible (evitar operaciones de lavado, secado o triturado), previo a su pirolizado, para no incurrir en excesivos costes de operación.

Para alcanzar tales objetivos se comenzó realizando la caracterización del material (madera de cepas arrancadas) a ser pirolizado mediante análisis inmediato, análisis elemental y la determinación de su poder calorífico. Se continuó con un estudio termogravimétrico para la evaluación de los perfiles de pérdida de masa en atmósfera inerte (curvas TG y DTG), bajo distintos programas de calentamiento, que servirían como base para la determinación de las condiciones de pirólisis en la producción de biochar a escala piloto. Posteriormente, se realizaron una serie de ensayos para determinar los parámetros cinéticos de la pirólisis de la madera de cepas arrancadas, utilizándose los métodos de Flynn - Wall y Vyazovkin en la determinación de la energía de activación.

A continuación de la etapa de termogravimetría, se utilizó un reactor de pirólisis escala piloto, para la producción de biochar, con capacidad de tratamiento de 15 kg/h. Durante la etapa de producción se realizó el seguimiento de los parámetros del proceso, tales como temperatura del reactor, tiempo de permanencia del material en el interior del reactor, rendimientos de productos de pirólisis (sólidos, líquidos y gases) y energía consumida. Además, en esta etapa del trabajo, se tomaron muestras de los productos de pirólisis y se caracterizaron químicamente. Con toda la información obtenida en estos ensayos se realizaron los balances de materia y energía de este proceso. De esta forma, se pudo demostrar que la energía contenida en los gases y líquidos (5,14 MJ/kg) de la pirólisis de madera de cepas arrancadas es suficiente para abastecer la demanda de energía del propio proceso de pirólisis (2,79 MJ/kg), quedando un excedente de 2,35 MJ/kg.

Dichos balances fueron la base del diseño del pirolizador auto-sostenible y móvil a escala demostración.

El producto sólido de la pirólisis (carbonizado), se caracterizó desde la perspectiva de su uso como biochar. Para esta finalidad se evaluaron parámetros tales como: contenido de nutrientes, porosidad, área superficial, contenido de metales pesados e hidrocarburos policíclicos aromáticos. En cuanto a la naturaleza recalcitrante del biochar en el suelo y su capacidad de actuar como sumidero de carbono, se determinaron los contenidos de carbono lábil (de fácil degradación) y estable por medio de ensayos de incubación y oxidación acelerada, respectivamente.

Una vez construido el pirolizador térmicamente auto-sostenible y móvil a escala demostración, se realizaron ensayos de producción de biochar en campo, durante los cuales se registraron datos del funcionamiento y comportamiento del equipo. Al igual que en la etapa de producción de biochar, en el reactor a escala piloto se recogieron muestras representativas del carbonizado y se analizaron bajo el mismo criterio. El carbonizado obtenido en el reactor móvil presentó mejores características como biochar que el obtenido en el reactor escala piloto, ya que contenía menos cenizas, mayor área superficial y mayor proporción de carbono estable. En cuanto al contenido de metales pesados, cumple con 4 de las 7 clasificaciones recogidas entre la legislación española de fertilizantes orgánicos, el *European Biochar Certificate* (EBC) y el estándar del *International Biochar Initiative* (IBI).

La siguiente etapa del trabajo fue el estudio del análisis de ciclo de vida (ACV) para el uso del pirolizador auto-sostenible empleando la información obtenida durante los ensayos de producción de biochar y los resultados de su caracterización. Se evaluó el desempeño del reactor trabajando en una ubicación fija y siendo desplazado a los viñedos (fuente de los residuos a tratar). Con este análisis se determinó el potencial de reducción de la huella de carbono por botella de vino producida en la bodega del caso de estudio. El potencial de reducción de la huella de carbono fue de 22,66 gCO₂ eq por botella de vino.

Como punto final se realizó el diseño conceptual y dimensionamiento de un pirolizador a gran escala (2t/h) para el tratamiento de madera de cepas arrancadas y otros materiales de características similares. La tecnología elegida para tal finalidad fue la de los hornos rotatorios ya que presentan cierto grado de flexibilidad en su operación que resulta ventajoso para un proceso de pirólisis.

Abstract

This work focuses on biochar production by means of pyrolysis process of lignocellulosic biomass in a practical, controlled and sustainable way. As well as in setting the bases for the design and production of a self-sustainable pyrolysis reactor at a demonstration scale that can be moved to different sites without infrastructure and its possible sizing to an industrial level.

This paper considers the management of a waste from the winemaking industry creating a product with a higher added value, achieving simultaneously a reduction in the carbon footprint of this industry. One of the determining factors of this project was that the material should be used with the least possible pre-treatment (avoiding washing, drying or shredding operations), prior to pyrolysis to prevent excessive operation costs.

To reach such objectives the first step was to characterise the material (pulled up vine wood) by means of proximate and ultimate analyses and the determination of its heating value. A thermogravimetric study was then performed for the analysis of mass loss profiles in an inert atmosphere (TG and DTG curves), under different heating programs, that could be used as a base for determining the pyrolysis conditions in the production of biochar in a pilot scale pyrolysis reactor. Subsequently, several trials were carried out to determine the kinetic parameters of pulled out vine wood pyrolysis, using the Flynn - Wall and Vyazovkin methods in the determination of the activation energy.

Afterwards a pilot scale pyrolysis reactor with a treating capacity of 15 kg/h of material was used for biochar production. During the production stage monitoring of the process parameters was performed, such as reactor temperature, material residence time in the reactor, yield of pyrolysis products (solids, liquids, and gases) and consumed energy. Furthermore, at this stage samples of the pyrolysis products were taken and chemically characterised. With all information gathered in these trials mass and energy balances of this process were carried out. It was proven that the energy contained in the gases and liquids products (5.14 MJ/kg) of the pulled out vine wood is enough to supply the energy demand of the pyrolysis process itself (2.79 MJ/kg), leaving a surplus of 2.35 MJ/kg. Said balances were the base for designing the mobile and self-sustainable pyrolyser at a demonstration scale.

The solid product of pyrolysis (char) was characterised from the standpoint of its use as biochar. For this purpose parameters such as: nutrient content, porosity and surface area, heavy metal

content and polycyclic aromatic hydrocarbons were assessed. Regarding the recalcitrant nature of biochar in soil and its capacity to act as a carbon sink, the contents of labile (of easy degradation) and stable carbon were determined by means of incubation and accelerated oxidation trials respectively.

Once the thermally self-sustainable and mobile pyrolyser was built at a demonstration scale, on field biochar production tests were carried out, and data on functioning and behaviour of the equipment were recorded. As in the stage of biochar production (with the pilot scale pyrolysis reactor), representative samples of the char were gathered and analysed under the same criteria. The char obtained with the mobile reactor showed better characteristics as biochar than the one obtained with the pilot scale reactor, due to the fact that it contains less ashes, a bigger surface area and a higher proportion of stable carbon. Regarding the content of heavy metals, it fulfils 4 out of 7 classifications present in the Spanish organic fertilizers law, the European Biochar Certificate (EBC) and the standard of International Biochar Initiative (IBI).

The next work stage was the life cycle assessment of the use of the self-sustainable pyrolyser adopting the information obtained during the biochar production tests and the results of its characterisation. The performance of the reactor was evaluated on a fixed location and being moved to the vineyards (source of the waste to be treated). With this analysis the potential reduction of the carbon footprint was determined per wine bottle produced in the winery of the case study. The potential for carbon foot print reduction was 22.66 gCO₂ eq per wine bottle.

Finally, the conceptual design and sizing of a large scale pyrolyser (2t/h) was carried out to treat wood of pulled out vines and other materials of similar characteristics. The chosen technology for this task was that of rotary kilns because it presents a certain degree of flexibility in their operation which is an advantage for a process of pyrolysis.

Lista de abreviaturas

ACV	Análisis de ciclo de vida
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CO₂eq	Emisiones equivalentes de CO ₂
DE	Desviación estándar
DTG	Curva de velocidad de pérdida de masa
EBC	<i>European Biochar Certificate</i>
EGF	Eficiencia de gas frío
EPA	Agencia de protección al medio ambiente de los EE.UU.
FS-PAM	Fracción sólida obtenida en el reactor térmicamente autosostenible móvil,
FS-RPP	Fracción sólida obtenida en el reactor de pirólisis a escala piloto
GEI	Gases de efecto invernadero
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
IBI	<i>International Biochar Initiative</i>
IPCC	Panel intergubernamental de expertos en el cambio climático
MCA	Madera de cepas arrancadas
MCA_{limpia}	Madera de cepas arrancadas limpia
PAM	Pirolizador/reactor de pirólisis térmicamente autosostenible y móvil
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RPP	Reactor de pirólisis a escala piloto
tCO₂eq	Toneladas equivalentes de dióxido de carbono
TG	Curva de pérdida de masa
tkm	Toneladas-kilómetro
UF	Unidad funcional

8. Conclusiones generales y trabajos

futuros

8.1 Conclusiones generales

En este trabajo se plantearon objetivos que incluían la utilización de residuos de viñas para la producción de biochar de forma sostenible, así como la evaluación de su potencial para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en el sector vitivinícola español. De los resultados expuestos se pueden extraer las siguientes conclusiones.

Derivadas de los ensayos termogravimétricos realizados, se concluye lo siguiente:

1. La realización del análisis inmediato en la caracterización de la biomasa usando la termogravimetría demostró ser de utilidad al proporcionar resultados cercanos a los obtenidos mediante ensayos normalizados. También fue posible realizar una aproximación a la cantidad de restos de suelo presente en la biomasa de madera de cepas arrancadas que en parte explica su alto contenido de cenizas respecto a otras biomásas lignocelulósicas.
2. De acuerdo a las curvas TG, a partir de los 550 °C el residuo sólido es prácticamente constante, lo cual significa que la muestra se ha desvolatilizado completamente. Dicha temperatura fue tomada como referencia para realizar los ensayos en el reactor de pirólisis a escala piloto. Una temperatura mayor significaría un aumento considerable en la demanda energética del proceso.
3. En la determinación de los parámetros cinéticos, la aplicación de los métodos aquí propuestos (Flynn - Wall y Vyazovkin) proporcionaron resultados de energía de activación (E) muy cercanos entre ellos por lo que el uso de cualquiera de ellos arrojaría resultados válidos y comparables con la bibliografía encontrada sobre el tema. La energía de activación ha presentado una tendencia a aumentar en función del grado de conversión de la biomasa. En cuanto al factor preexponencial (A), también aumenta conforme se incrementa el grado de conversión, coincidiendo su mayor valor con la zona de mayor pérdida de peso en las curvas DTG.

Derivadas de la producción de biochar de madera de cepas arrancadas se puede concluir lo siguiente:

4. El registro sistemático de los parámetros del proceso tales como: la energía utilizada por el reactor, las temperaturas y los rendimientos de los coproductos de pirólisis conjuntamente con el muestreo y caracterización de éstos, permitieron realizar un balance de materia-

8. Conclusiones generales y trabajos futuros

- energía para el proceso de producción de carbonizado. El balance de materia y energía demostró que la energía contenida en los gases y líquidos (5,14 MJ/kg) de la pirólisis de madera de cepas arrancadas es suficiente para abastecer la demanda de energía del propio proceso de pirólisis (2,79 MJ/kg), quedando un excedente de 2,35 MJ/kg.
5. El desarrollo, construcción y operación del pirolizador térmicamente autosostenible y móvil a escala demostración, confirma que un proceso de pirólisis autotérmico para la madera de cepas arrancadas sin pretratamientos es posible.
 6. El uso de madera de cepas arrancadas sin pretratamientos ha resultado factible. Sin embargo, si se desea alcanzar una calidad óptima del biochar se debe separar el contenido de materiales diferentes a la propia madera. Esto incluye restos de suelo y alambres del sistema de guiado de las viñas ya que puede generar que el contenido de algunos metales pesados (Zn por ejemplo) sobrepasen los límites permisibles en el biochar y una cantidad de materia inerte innecesaria.
 7. La temperatura de pirólisis ha sido diferente en el reactor a escala planta piloto y en el pirolizador móvil. Esto se refleja en las características del biochar, así que, dependiendo de las propiedades buscadas en el producto (pH, área superficial, estabilidad del carbono entre otras), se puede modificar la temperatura de pirólisis así como el tiempo de residencia del material. Por tanto, mediante una adecuada selección de los parámetros de pirolisis, en función de las características del material a tratar, se puede obtener un biochar que cumpla con las especificaciones actuales necesarias para su comercialización.

En relación al análisis de ciclo de vida se puede concluir lo siguiente:

8. El uso del reactor de pirólisis en modo móvil es la opción que tiene el mayor potencial de captura de carbono y menores impactos ambientales, comparado con el modo de operación fijo. La cantidad de CO₂ eq evitada al año si se usa el pirolizador en modo móvil y el biochar se aplicara al suelo, es equivalente al recorrido de 40 km diarios de un total de 86,77 vehículos europeos tipo turismo durante un año, por lo que su implementación para la producción de biochar en el sector vitivinícola es una herramienta prometedora para la lucha contra del cambio climático.
9. Cabe señalar que un pirolizador de estas características y capacidad de tratamiento (térmicamente auto-sostenible y móvil, 50 kg/h) es una herramienta útil para explotaciones vitícolas que no superen las 213 toneladas de madera de cepas arrancadas al año, y en caso de explotaciones que superen dicha cantidad, el empleo de más de una

unidad puede representar una alternativa factible. Si bien el uso del reactor en modo móvil ha demostrado tener más beneficios que en modo fijo, para esta escala, no significa que las opciones de pirolizadores fijos se deban descartar. Para aumentar la eficiencia de la producción de biochar a gran escala, un reactor fijo de gran capacidad y con flexibilidad para el tipo de material de alimentación representaría una alternativa viable.

Derivado del diseño conceptual de una planta térmicamente autosostenible a gran escala con la tecnología de hornos rotatorios, se puede concluir lo siguiente:

10. Para el diseño definitivo de un horno rotatorio de pirólisis a escala industrial, se recomienda el uso de modelos de pirólisis de biomasa. Mediante dichos modelos se pueden incorporar a los parámetros de diseño los efectos de pérdida de masa del material y su evolución en forma gaseosa. También hay que considerar el cambio en las dimensiones físicas de las partículas, ya que ésto modifica su comportamiento dentro del horno, provocando variaciones en el movimiento transversal de la materia alterando también su tiempo de permanencia. Además, se deberá realizar un análisis de esfuerzos mecánicos y térmicos a los que el horno será sometido para de esta manera seleccionar el material de fabricación más adecuado. Aunado a lo anteriormente mencionado, el diseño definitivo debe incluir el dimensionamiento y selección de los equipos periféricos adecuados para el correcto funcionamiento global del sistema.

8.2 Trabajos futuros

- Si bien se ha demostrado que la producción de biochar en un pirolizador autosostenible a partir de madera de cepas arrancadas tiene potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, contabilizando únicamente los beneficios por captura de carbono, hace falta un estudio en el que se incluyan otros beneficios del biochar, tales como menor utilización de fertilizantes químicos, incremento de producción de uva y los beneficios en cuanto a posicionamiento en el mercado de un vino con baja huella de carbono.
- Pirolizar residuos distintos a la madera de cepas arrancadas bajo diversas condiciones de pirólisis (temperatura, tiempo de residencia, tamaño de partícula del material) para evaluar la flexibilidad del reactor en el tratamiento de un amplio espectro de biomásas.
- Optimizar el control de la temperatura del pirolizador móvil para las características del material que en él se trate.

8. Conclusiones generales y trabajos futuros

- Desarrollar el diseño completo del pirolizador a gran escala..

8.3 General conclusions

In this paper objectives that included the use of vine waste to produce biochar in a sustainable manner were presented, as well as the assessment of its potential to reduce the greenhouse gas emissions in the Spanish winemaking industry. The following conclusions can be drawn from the results previously presented.

From the thermogravimetric trials performed the following can be concluded:

1. The completion of proximate analysis in the characterisation of biomass using thermogravimetry proved useful to provide results close to those obtained using standardised tests. It was also possible to make an approach to the amount of soil residues present in wood biomass of pulled out vines that partly explains its high ash content compared to other lignocellulosic biomass.
2. According to the TG curves, the solid residue from 550 °C is practically constant which means that the volatile matter has been completely released. Therefore that temperature value was used as reference in the tests with the pilot scale pyrolysis reactor, since a higher temperature would mean a significant increase in energy demand of the process.
3. In determining the kinetic parameters, application of the methods proposed here (Flynn - Wall and Vyazovkin) provided results of activation energy (E) very close to each other so the use of either of them would yield valid and comparable results to the literature found on the subject. The activation energy has tended to increase depending on the degree of biomass conversion. As for the pre-exponential factor (A), it also increases as the degree of conversion increases. Its maximum value coincides with the area of greatest weight loss rate in the DTG curves.

From the production of biochar from pulled out vine wood the following can be concluded:

4. The systematic recording of process parameters such as the energy used by the reactor, temperatures and yields of pyrolysis products together with sampling and characterisation of these have permitted the completion of a mass-energy balance for the char production process. The balance of mass and energy showed that the energy contained in gases and liquids (5.14 MJ/kg) from the pyrolysis of pulled out vines is sufficient to meet the energy demand of the process of pyrolysis (2.79 MJ/kg), leaving a surplus of 2.35 MJ/kg.

5. The development, construction and operation of a thermally self-sustainable and mobile pyrolyser at a demonstration scale, confirms that a thermally self-sufficient pyrolysis process for wood of pulled out vines without pre-treatment is possible.

6. The use of wood from pulled out vines without pre-treatment proved feasible. However, in order to achieve optimal quality biochar, materials other than wood itself should be separated. This includes soil residues and wires from the vine guidance system as it can push the content of some heavy metals (for example Zn) above permissible limits in biochar and an unnecessary amount of inert matter.

7. The pyrolysis temperature in the pilot plant pyrolysis reactor was different to the one in the mobile pyrolyser. This is reflected in the characteristics of biochar, so, depending on the desired properties of the product (pH, surface area, carbon stability among others), both the pyrolysis temperature and the residence time of the material can be modified. Biochar that meets current specifications necessary for commercialisation can be obtained, by means of a suitable selection of pyrolysis parameters based on the characteristics of the input material.

Regarding the life cycle assessment, the following can be concluded:

8. The use of the thermally self-sustainable pyrolysis reactor in mobile mode has the greatest potential for carbon capture and reduced environmental impacts compared to the fixed operation mode. The amount of CO₂ eq per year that could be avoided if the pyrolyser were used in mobile mode and biochar was applied to the soil, is equivalent to 40 km of daily travel for a total of 86.77 European private cars a year, so implementation for the production of biochar in the winery sector is a promising tool in the fight against climate change.

9. It may be noted that a pyrolyser of these features and capability (thermally self-sustainable and mobile, 50 kg/h treatment capacity) is a useful tool for vineyards not exceeding 213 tons of pulled out vine wood annually, and in case of those above said amount, the use of more than one unit may represent a feasible alternative. While using the pyrolyser in mobile mode has proved more beneficial than the fixed mode, for this scale, it does not mean that fixed pyrolysers have to be ruled out. To increase the production efficiency of large-scale biochar systems, a fixed reactor with large capacity and flexibility regarding the type of feedstock would represent a viable alternative.

From the conceptual design of a large scale thermally self-sustainable plant with rotary kilns, the following can be concluded:

10. For the final design of a rotary pyrolysis kiln at an industrial scale, the use of biomass pyrolysis models is recommended to incorporate into the design parameters the mass loss and gaseous evolution effects. Furthermore, the change in the physical dimensions of the particles should be taken into account, as this modifies their behaviour in the kiln. The changes in biomass particles cause variations in the transverse motion of the matter and also altering their length of stay. In addition an analysis of mechanical and thermal stresses to which the kiln will be subjected to should be conducted in order to choose the most suitable manufacturing material. Furthermore, the final design must include sizing and selection of peripheral equipment suitable for the correct overall system performance.

8.4 Future works

- While it has been shown that the production of biochar in the thermally self-sustainable pyrolyser from pulled out vine wood has the potential to reduce emissions of greenhouse gases, accounting only for carbon capture benefits, there is a need for a study in which to include other benefits of biochar such as reduced use of chemical fertilisers, increased production of grapes and benefits in terms of market positioning of a wine with low carbon footprint.
- Pyrolysing other waste than pulled out vine wood under various pyrolysis conditions (temperature, residence time, particle size of the material) to evaluate the flexibility of the thermally self-sustainable and mobile pyrolyser in the treatment of a broad spectrum of biomass.
- Optimise temperature control of the thermally self-sustainable and mobile pyrolyser according to the characteristics of the material being treated.
- Developing the complete design of the large scale pyrolyser.

