

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-276819-00000-0000

Fecha: 2013-11-25 16:20:0
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCRE
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 8



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO REACTOR DE RECUPERACION

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE UPL LIMITED

DOMICILIO MUMBAI, MAHARASHTRA.

74. APODERADO ALVARO CORREA.

22. BOGOTÁ, D.C., 25 NOVIEMBRE 2013



No. 13-276819- -00000-0000

Fecha: 2013-11-25 16:20:0
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCRE
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 8

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/IB2012/052510	Fecha 18/05/2012
Publicación Internacional No.		WO/2012/160494	Fecha 29/11/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
Reactor de Recuperación			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL NOMBRE IDENTIFICACIÓN TIPO			
1	UPL Limited		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052	No. TELÉFONO 6341500
CIUDAD		Mumbai	CORREO ELECTRÓNICO Alvaro.correa@bakermckenzie.com
DEPARTAMENTO/ESTADO		Maharashtra	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN India
PAÍS DE RESIDENCIA		India	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. SHROFF,		Jaidev, Rajnikant	Gran Bretaña
2. SHROFF,		Vikram, Rajnikant	Gran Bretaña
3. SRIVASTAVA,		Krishna, Ramprakash	India
4. JOSHI,		Jyeshtharaj, Bhalchandra	India
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. India	Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052
2. India	Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052
3. India	Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052
4. India	Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052

OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS Correa		NOMBRES Alvaro	IDENTIFICACIÓN C.C. 79.143.366 T.P. 20.281
DIRECCIÓN	Av. 82 No. 10-62 Piso 5		No. TELÉFONO 6341500
CIUDAD	Bogotá		CORREO ELECTRÓNICO <u>Alvaro.correa@bakermckenzie.com</u>
PAÍS	Colombia		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☐ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. India		IN	1539/MUM/2011	20/05/2011

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				

12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				

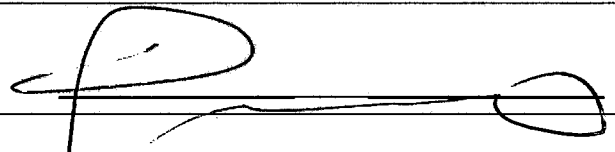
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐				
Universidades públicas o privadas ☐				
Entidades sin ánimo de lucro ☐				

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				

15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 13-0090055 N° 13-120001	Fecha 09/09/2013 Fecha 25/11/2013
----	--	-------------------------------	--------------------------------------

16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>			
----	--	--	--	--



17	ANEXOS			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica		
1. ☒ Descripción	N° de folios:	9. ☒ Poderes, si fuera el caso.		
2. ☒ Reivindicaciones	N° Reivindicaciones: 18	10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.		
3. ☒ Dibujos y/o figuras	N° folios: 3	11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.		

4. ☒ Resumen.
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.
7. ☐ Arte final 12 x 12.
8. ☒ Anexo formato digital.

12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.

13. Reducción de tasas

Micro, pequeñas o medianas empresas

- ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.
- ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.

Universidades públicas o privadas

- ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación

Entidades sin ánimo de lucro

- ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.
- ☐ Hoja de información complementaria.
- ☐ Otros, especificar

14. ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

RECIBO DE PAGO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

2013/03/09

4

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0090055

Bogotá D.C., Septiembre 09 de 2013 - 16:40:07

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560801135	06/09/2013	94.212.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-276819- -00000-0000

Fecha: 2013-11-25 16:20:0
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR. NUEVAS CRE
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 8

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Septiembre 9 de 2013 - 16:40:39

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

5

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 120001

Bogotá D.C., Noviembre 25 de 2013 - 08:05:54

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	119998	25/11/2013		1.875.000.00
RECIBO DE CA	999999999	119999	25/11/2013		240.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
8 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	240.000.00
			\$240.000.00

SON: **DOSCIENTOS CUARENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-276819- -00000-0000

Fecha: 2013-11-25 16:20:0 Dep. 2020 DIR.NUEVASCRE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Noviembre 25 de 2013 - 08:05:55

EXTRACTOS

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION		6
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl:		
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) UPL Limited		
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País	
	1539/MUM/2011	20/05/2011	IN	
		(72) Inventor(es) SHROFF, Jaidev, Rajnikant; SHROFF, Vikram, Rajnikant; SRIVASTAVA, Krishna, Ramprakash; JOSHI, Jyeshtharaj, Bhalchandra		
		(74) Apoderado: Alvaro Correa		
(54) Titulo: Reactor de Recuperación				

Resumen:
La presente invención describe un reactor de recuperación con al menos una zona de sedimentación, una zona de reacción, y una zona de sobreflujo y un proceso para recuperar manganeso del efluente industrial a través del tratamiento en el reactor de recuperación en donde, el manganeso recuperado tiene un tamaño de partícula uniforme.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION _____ PCT X MODELO DE UTILIDAD _____ DISEÑO INDUSTRIAL _____

(21) N° de solicitud:	(22) Fecha de solicitud:
(51) Clasificación Internacional:	
(71) Solicitante(s) UPL Limited	
(72) Inventor(es) SHROFF, Jaidev, Rajnikant; SHROFF, Vikram, Rajnikant; SRIVASTAVA, Krishna, Ramprakash; JOSHI, Jyeshtharaj, Bhalchandra	
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ	
(30) Prioridad (31) No. Prioridad 1539/MUM/2011	(32) Fecha 20/05/2011 (33) País IN
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 20/12/2013	(87) Publicación internacional: Fecha: 29/11/2012 No. Publicación : WO/2012/160494
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT Fecha de presentación de la solicitud: 18/05/2012 No. de solicitud PCT/IB2012/052510	

(54) Título:
Reactor de Recuperación

(57) Resumen:

La presente invención describe un reactor de recuperación con al menos una zona de sedimentación, una zona de reacción, y una zona de sobreflujo y un proceso para recuperar manganeso del efluente industrial a través del tratamiento en el reactor de recuperación en donde, el manganeso recuperado tiene un tamaño de partícula uniforme.

8



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION ____ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s)

UPL Limited

(72) Inventor(es)

SHROFF, Jaidev, Rajnikant; SHROFF, Vikram, Rajnikant; SRIVASTAVA, Krishna, Ramprakash;
JOSHI, Jyeshtharaj, Bhalchandra

(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

(30) Prioridad

(31) *No. Prioridad*

32)

Fecha

(33) *País*

1539/MUM/2

20/05/2011

IN

011

(85) Fecha inicio fase nacional: **20/12/2013**

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **29/11/2012**

Fecha de presentación de la solicitud: **18/05/2012**

N° publicación: **WO/2012/160494**

No. de solicitud **PCT/IB2012/052510**

(54) Título: **Reactor de Recuperación**

PRESENTACIÓN EN CD

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS		
Dependencia: 2020	Fecha: <u>13</u> / <u>11</u> / <u>25</u> AAAA MM DD		Recorrido: 3
Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:			Planilla:

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	13-276819-	0	7
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Item	Unidad de Conservación
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	Soporte Documental
☒	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones: El CD ANEXO CONTIENE UN TOTAL DE 8 ARCHIVOS. 8 EN FORMATO P.D.F, LOS CUALES FUERON PROCESADOS.

CQ



No. 13-276819- -00000-0000

Fecha: 2013-11-25 16:20:0

Dep. 2020 DIR.NUEVASCRE

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 8

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE U ☐

☐

Indicación que se solicita una patente.

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Descripción de la invención

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐

Indicación que se solicita una PCT

☐

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita Diseño industrial

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

MAJUMDAR, Subhatosh
S. Majumdar & Co.
5, Harish Mukherjee Road
Kolkata 700 025
INDE

Date of mailing (day/month/year) 19 November 2013 (19.11.2013)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FPAA2968PCT	
International application No. PCT/IB2012/052510	
International filing date (day/month/year) 18 May 2012 (18.05.2012)	

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address UNITED PHOSPHORUS LIMITED Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052 India	State of Nationality IN	State of Residence IN
	Telephone No. +91 22 2646 8464	
	Facsimile No. +91 22 2646 1368	
	E-mail address ipr@uniphos.com	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address UPL LIMITED Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052 India	State of Nationality IN	State of Residence IN
	Telephone No. +91 22 2646 8464	
	Facsimile No. +91 22 2646 1368	
	E-mail address ipr@uniphos.com ☒ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

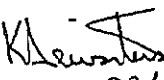
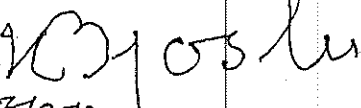
4. A copy of this notification has been sent to:

☐ the receiving Office ☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority ☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search ☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Martinez Sandrine e-mail ro.ib@wipo.int Telephone No. +4122 338 9741
Facsimile No. +41 22 910 06 10	
Form PCT/IB/306 (January 2009)	1/KTQAX5MVALL240

VIII-2-1	Declaration: Entitlement to apply for and be granted a patent Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate: Name (LAST, First).	In relation to the international application No. PCT/IB2012/052510 UNITED PHOSPHORUS LIMITED is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:
VIII-2-1(i) v)		an assignment from SHROFF, Jaidev, Rajnikant to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 18 May 2012 (18.05.2012)
VIII-2-1(i) v)		an assignment from SHROFF, Vikram, Rajnikant to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 18 May 2012 (18.05.2012)
VIII-2-1(i) v)		an assignment from SRIVASTAVA, Krishna, Ramprakash to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 18 May 2012 (18.05.2012)
VIII-2-1(i) v)		an assignment from JOSHI, Jyeshtharaj, Bhalchandra to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 18 May 2012 (18.05.2012)

VIII-4-1	Declaration: Inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) Declaration of Inventorship (Rules 4.17(iv) and 51bis.1(a)(iv)) for the purposes of the designation of the United States of America:	I hereby declare that I believe I am the original, first and sole (if only one inventor is listed below) or joint (if more than one inventor is listed below) inventor of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought. This declaration is directed to international application PCT/IB2012/052510 (if furnishing declaration pursuant to Rule 26ter). I hereby declare that my residence, mailing address, and citizenship are as stated next to my name. I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified international application, including the claims of said application. I have identified in the request of said application, in compliance with PCT Rule 4.10, any claim to foreign priority, and I have identified below, under the heading "Prior Applications", by application number, country or Member of the World Trade Organization, day, month, and year of filing, any application for a patent or inventor's certificate filed in a country other than the United States of America, including any PCT international application designating at least one country other than the United States of America, having a filing date before that of the application on which foreign priority is claimed.
VIII-4-1-1	Prior applications:	1539/MUM/2011, IN, 20 May 2011 (20.05.2011)

VIII-4-1-3-1	Name (LAST, First)	SRIVASTAVA, Krishna, Ramprakash
VIII-4-1-3-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	Mumbai, India
VIII-4-1-3-3	Mailing address:	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai India
VIII-4-1-3-4	Citizenship:	IN
VIII-4-1-3-5	Inventor's Signature: (The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	
VIII-4-1-3-6	Date	22/08/2012
VIII-4-1-4-1	Name (LAST, First)	JOSHI, Jyeshtharaj, Bhalchandra
VIII-4-1-4-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	Mumbai, India
VIII-4-1-4-3	Mailing address:	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai India
VIII-4-1-4-4	Citizenship:	IN
VIII-4-1-4-5	Inventor's Signature: (The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	
VIII-4-1-4-6	Date	22/08/2012

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	PCT/IB2012/052510
0-2	International Filing Date	18 May 2012 (18.05.2012)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	RO/IB
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE Version 3.51.054.230 MT/FOP 20120401/0.20.5.19
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	International Bureau of the World Intellectual Property Organization (RO/IB)
0-7	Applicant's or agent's file reference	FPAA2968PCT
I	Title of Invention	RECOVERY REACTOR
II	Applicant	
II-1	This person is	Applicant only
II-2	Applicant for	All designated States except US
II-4	Name	UNITED PHOSPHORUS LIMITED
II-5	Address	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai India
II-6	State of nationality	IN
II-7	State of residence	IN
II-8	Telephone No.	+91 22 2646 8464
II-9	Facsimile No.	+91 22 2646 1368
II-10	e-mail	ipr@uniphos.com
II-10(a)	E-mail authorization The receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority are authorized to use this e-mail address, if the Office or Authority so wishes, to send notifications issued in respect of this international application:	as advance copies followed by paper notifications

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is	Applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	SHROFF, Jaidev, Rajnikant
III-1-5	Address	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai India
III-1-6	State of nationality	GB
III-1-7	State of residence	IN
III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is	Applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	SHROFF, Vikram, Rajnikant
III-2-5	Address	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai India
III-2-6	State of nationality	GB
III-2-7	State of residence	IN
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is	Applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	SHRIVASTAVA, Krishna, Ramprakash
III-3-5	Address	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai India
III-3-6	State of nationality	IN
III-3-7	State of residence	IN
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is	Applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	JOSHI, Jyeshtharaj, Bhalchandra
III-4-5	Address	Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai India
III-4-6	State of nationality	IN
III-4-7	State of residence	IN

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	Agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	MAJUMDAR, Subhatosh
IV-1-2	Address	S. Majumdar & Co. 5, Harish Mukherjee Road 700 025 Kolkata India
IV-1-3	Telephone No.	+ 91 33 2455 7484
IV-1-4	Facsimile No.	+ 91 33 2455 7487
IV-1-5	e-mail	cal@patentindia.com
IV-1-5(a))	E-mail authorization The receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority are authorized to use this e-mail address, if the Office or Authority so wishes, to send notifications issued in respect of this international application:	as advance copies followed by paper notifications
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	MAJUMDAR, M.; GANGULI, Dr., Sanchita; SEN, Abhishek; VENKATESH, Mythili; MAJUMDAR, Amrita; SHAIKH, Sultana; DUTTA, Mriganki
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	20 May 2011 (20.05.2011)
VI-1-2	Number	1539/MUM/2011
VI-1-3	Country	IN

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

VI-2	Incorporation by reference : where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.		
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	–	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	–	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	–	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	–	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	–	
IX	Check list	Number of sheets	Electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	5	✓
IX-2	Description	18	✓
IX-3	Claims	4	✓
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	3	✓
IX-7	TOTAL	31	
	Accompanying Items	Paper document(s) attached	Electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	–	✓
IX-18	PCT-SAFE physical media	–	–
IX-20	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
IX-21	Language of filing of the international application	English	

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

X-1	Signature of applicant, agent or common representative	(PKCS7 Digital Signature)
X-1-1	Name (LAST, First)	GANGULI, Dr., Sanchita
X-1-2	Name of signatory	
X-1-3	Capacity (if such capacity is not obvious from reading the request)	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	18 May 2012 (18.05.2012)
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
-------------	---	--

BAKER & MCKENZIE

Baker & McKenzie S.A.S.
NIT: 900.532.339-9

Av. 82 No. 10-62 6th Floor
Bogota
Colombia

Tel: +57 1 634 1500
Fax: +57 1 376 2211
www.bakermckenzie.com

POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

UPL LIMITED

located at

**Uniphos House, Madhu Park, 11th Road,
Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai
400 052, India**

declares that it hereby grants to

**ÁLVARO CORREA-ORDÓÑEZ and/or
RICARDO METKE MENDEZ and/or JUAN PABLO
CONCHA-DELGADO**

of the firm Baker & McKenzie S.A.S. members of Baker & McKenzie, domiciled at Av. 82 No. 10-62, 6th floor, of Bogotá D.C., Colombia, full and sufficient power of attorney to pursue before the competent authorities the following matters:

Trademark registrations and renewals; deposit and registration of commercial names and commercial ensigns; registration and renewal of domain names; Prosecution and obtainment of patents, utility models, industrial designs, integrated circuits layout-designs and vegetal varieties; records of mergers, changes of name, assignments, changes of domicile and address; security interests; liens and other acts that affect or limit the mentioned industrial property rights; filing and prosecution of oppositions; recordal of license of use agreements; filing and prosecution of cancellation actions, annulment actions, annulment and reinstatement of right action, and all judicial actions available for the prosecution of proceedings related to intellectual property matters, unfair competition, and protection of consumers.

to which end it empowers them to file requests, petitions and lawsuits, appeals and objections, pay taxes, receive, including faculties to enter into settlement agreements, conciliations and transactions, abandon applications and renounce rights and, in general, to take all the actions before the competent authorities in order to duly protect our intellectual property. To the said mandates sufficient power is granted hereby to receive notifications for and on behalf of the Company, to confer powers on those who are to represent the Company judicially and extrajudicially, to answer in court in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the marks and other intellectual property rights, and to do everything that may be required before administrative or judicial officers of any class to comply this power, giving them likewise faculty to substitute these presents and revoke such substitutions if necessary.

Done and subscribed in **MUMBAI**

On the **13TH** day of **Nov** of 20**13**

Signature of the person Issuing the Power



La abajo firmada,

PODER

UPL LIMITED

domiciliada en

**Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar
(West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052,
India**

declara por el presente que otorga a

**ÁLVARO CORREA-ORDÓÑEZ y/o RICARDO METKE
MÉNDEZ y/o JUAN PABLO CONCHA-DELGADO**

de la firma Baker & McKenzie S.A.S., miembros de Baker & McKenzie, domiciliada en la Av. 82 No. 10-62 Piso 6 en Bogotá D.C., Colombia, poder especial amplio y suficiente, para adelantar ante las autoridades competentes los siguientes asuntos:

Registro y renovación de marcas; depósito y registro de nombres comerciales y enseñanzas comerciales; registro y renovación de nombres de dominio; trámite y obtención de solicitudes de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados y variedades vegetales; inscripción de fusiones, cambios de nombre, traspasos, cambios de domicilio y de dirección; inscripción de contratos de prenda, embargos y otros actos que afecten o limiten los mencionados derechos de propiedad industrial; presentación y tramitación de oposiciones; inscripción de licencias de uso; presentación y tramitación de acciones de cancelación; acciones de nulidad, acciones de nulidad y restablecimiento del derecho y demás acciones judiciales, relacionadas con procesos de propiedad industrial, competencia desleal y protección al consumidor.

a cuyo efecto los faculta para presentar solicitudes, peticiones y demandas, interponer recursos, reclamos, pagar impuestos y tasas, recibir, transigir y desistir, incluyendo facultades para entrar en acuerdos amigables, conciliaciones y transacciones, abandonar solicitudes y renunciar a derechos, y en general, a dar ante las autoridades competentes todos los pasos necesarios para la debida protección de nuestra propiedad industrial. Asimismo se concede a los expresados mandatarios poder suficiente para recibir notificaciones a nombre de la compañía, otorgar poderes a quienes vayan a representar a la compañía judicial y extrajudicialmente, responder en juicio a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de marcas y otros derechos de propiedad industrial se presentaren y hacer cuanto fuere necesario ante las autoridades administrativas o judiciales de cualquier orden para el cumplimiento de este mandato, dándoles igualmente facultad para sustituir el presente poder y en caso necesario, revocar dichas sustituciones.

Dado y firmado en

A los días del mes de de 20

Firma de la persona que firma el Poder

BAKER & MCKENZIE



2

NOTARIAL CERTIFICATION

On this _____ day of _____
20____, the undersigned Notary

CERTIFIES

1. That _____
of legal age and domiciled in _____
set his hand on the foregoing document.
2. That the grantor is to me personally known and that he/she has legal capacity to execute the instrument.
3. That the grantor has executed the foregoing document as _____
of the corporate person
4. That the corporate person _____
having its home office in _____
is duly organized, has present legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.
5. That the grantor has in fact the referred to authority and that his/her representation is legal.
6. That I have based certifications 3, 4 and 5 above on the following authentic documents for such purpose exhibited to me and which I mention specifically, giving their dates and their origin or source:

(Please indicate here the documents such as the articles of incorporation, by laws or resolution from the Board of Directors and their dates, on which the notary relied to grant the certification)

ATTESTED BY ME

G. S. SONKAR
B.A. LL.B.
NOTARY GR. MUMBAI
(GOVT. OF INDIA)

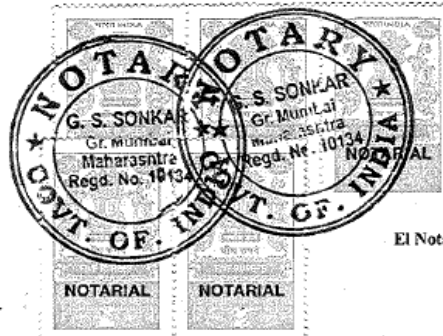
14 NOV 2013 Notary Public

CERTIFICACION NOTARIAL

A los _____ días del mes de _____
de 20____, el suscrito Notario

DA FE

1. Que _____
mayor y domiciliado en _____
suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica
4. Que la persona jurídica _____
con sede en _____
está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:



El Notario Público



(43) International Publication Date
29 November 2012 (29.11.2012)

(10) International Publication Number
WO 2012/160494 A2

- (51) International Patent Classification:
C22B 47/00 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/IB2012/052510
- (22) International Filing Date:
18 May 2012 (18.05.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
1539/MUM/2011 20 May 2011 (20.05.2011) IN
- (71) Applicant (for all designated States except US): **UNITED PHOSPHORUS LIMITED** [IN/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052 (IN).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **SHROFF, Jaidev, Rajnikant** [GB/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052 (IN). **SHROFF, Vikram, Rajnikant** [GB/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052 (IN). **SRIVASTAVA, Krishna, Ramprakash** [IN/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052 (IN). **JOSHI, Jyeshtharaj, Bhalchandra** [IN/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052 (IN).
- (74) Agents: **MAJUMDAR, Subhatosh** et al.; S. Majumdar & Co., 5, Harish Mukherjee Road, Kolkata 700 025 (IN).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

(54) Title: RECOVERY REACTOR

(57) Abstract: The present invention describes a recovery reactor with at least a settling zone, a reaction zone, and an overflow zone and a process for recovery of manganese from industrial effluent through treatment in the said recovery reactor wherein, the said recovered manganese has a uniform particle size.



WO 2012/160494 A2

RECOVERY REACTOR

Field of the invention

The present invention relates to a recovery reactor and process thereof. More particularly, the invention relates to a reactor for recovery of minerals, particularly manganese from effluents and process for recovery of the same.

5 **Background of the invention**

Industrial processes generate effluents containing metals such as Nickel, Manganese, Barium, Cobalt, and various other minerals that can be reused in various industrial processes. These effluents contain essential metals that are disposed off due to inadequate recovery methods. With growing environmental regulation, it is only prudent that minerals
10 should be recovered from industrial effluents.

The prior art describes various methods for recovery of metals such as Nickel, Cobalt, Manganese etc. Manganese is a common metal found in effluents generated through manufacture of fungicides and other industrial products. It is essential that manganese be recovered from the effluent in an early stage of the treatment so as to avoid choking and
15 scaling of treatment equipment, as well as to avoid potential environmental hazards of releasing such heavy metals into common disposal streams. The recovered manganese can be reused in the industrial manufacturing, thereby decreasing costs of production. Other industrial byproducts obtained on treatment may also be sold commercially leading to further profits as well as maintaining a green environment.

20 US patent application US2009180945 (Mattioli et. al., 2009) describes a method of recovery of metals such as Ni, Co, Mn etc., through precipitation on reacting with ammonia wherein manganese is recovered as a hydroxide precipitate. The hydroxide precipitate is slimy and gelatinous and hence difficult to filter. Also, the hydroxides are readily converted to oxides under atmospheric conditions. It is difficult to convert oxides of manganese to another form
25 through further reactions. The process disclosed involves several steps and a plurality of reactors, which take up much space and which is not cost-effective and economically feasible.

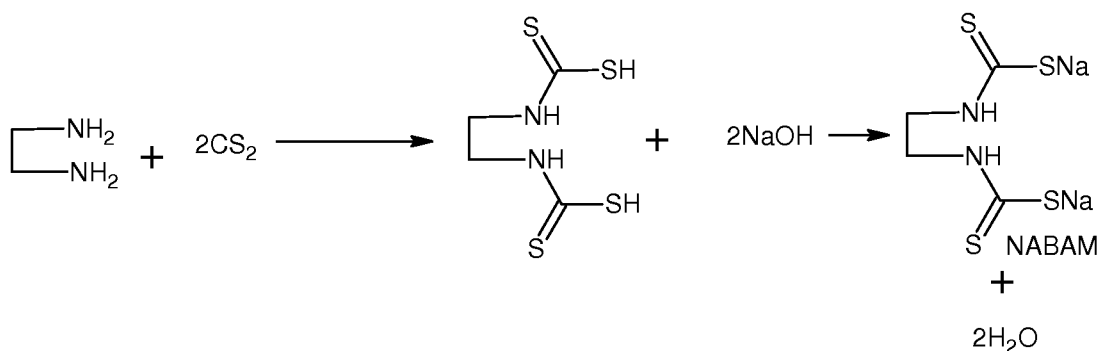
The most commonly used method for recovery of manganese is to treat the effluent in a fluid-bed type of crystallizer. The resultant crystals obtained are not of a uniform particle size and require further treatment through milling to reduce particle size and to make it uniform. The resulting precipitate further causes choking. It is known that a process that results into
5 crystallized manganese having a reduced particle size does not lead to severe choking of the apparatus, thereby increasing the desirability of producing manganese having a reduced and uniform particle size.

In common bubble type recovery reactors, a high rate of choking and scaling is observed in the bubble caps. Also, most reactor systems have more than one stage and more than one
10 reactor vessels placed in tandem taking up valuable space and have high operating costs. The reactors known in the art have a separate compartment for collection of precipitate generated so as to avoid formation of impurities. The separate compartment takes up much space and it can be cumbersome to extract the precipitate from the compartment without additional equipment.

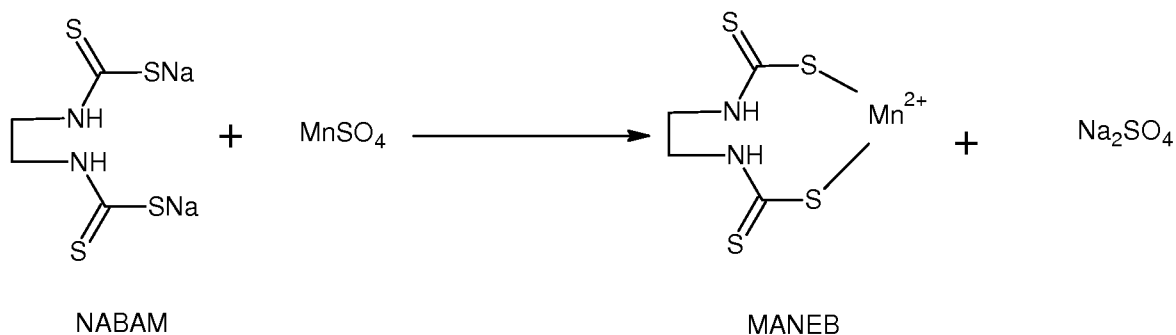
15 The present invention provides a recovery reactor that allows for optimum recovery of manganese from effluents, wherein the manganese is obtained in its carbonate form having uniform particle size, thereby eliminating the expensive step of milling that is conventionally required to obtain uniform particle size. The apparatus of the present invention is a single unit, and does not incorporate any separate equipment for recovery and removal of the end
20 product.

In an embodiment, the recovery reactor of the present invention is particularly suitable for being employed for the recovery of manganese from the mother liquor during the production process of EBDC fungicides, particularly mancozeb. The technical specification for mancozeb stipulates a minimum percentage content by mass of 20% in mancozeb. The
25 process known for the manufacture of mancozeb comprises the following three major steps:

In the first step, NABAM i.e. the sodium salt of ethylene bis-dithiocarbamic acid is prepared by reacting ethylene diamine (EDA) with carbon disulfide and sodium hydroxide.

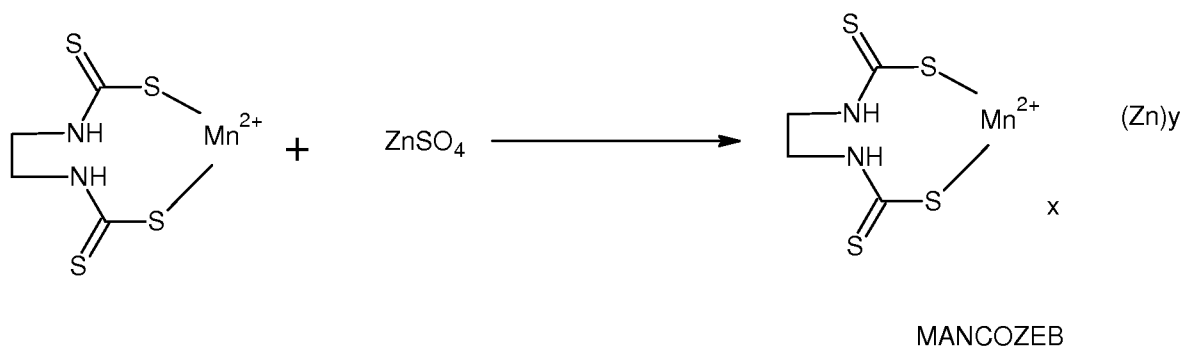


In the second step, the sodium salt of ethylene bis-dithiocarbamic acid is reacted with Manganese sulfate with agitation. Maneb is obtained as yellow crystals in slurry form. The said step of reacting the sodium salt of ethylene bis-carbamic acid with manganese sulfate to obtain mane b is carried out at a predetermined manganese concentration.



In this step, during the addition of MnSO_4 , the excess MnSO_4 content in the reactor is checked at regular intervals and maintained between 0.5-0.9%. After the complete addition of MnSO_4 , the excess MnSO_4 content should be maintained between 0.6-0.9%.

In the third step, washed maneb is reacted with zinc sulfate to form mancozeb.



The mancozeb product so obtained is dried, in which the moisture content is brought to 10-12% (spray dryer) and then to less than 1% (rotary vacuum dryer).

- 5 There exists a need in the art for an apparatus and a method for recovering manganese from the effluent mixture in an intermediate step during the production of mancozeb.

Object of the invention

It is an object of the present invention to provide a single unit recovery reactor and settler that recovers manganese from an effluent mixture.

- 10 It is another object of the present invention to provide a recovery reactor that produces a precipitate of manganese carbonate having uniform particle size.

It is another object of the present invention to provide a recovery reactor that is cost effective and economically viable for recovery of heavy metals from effluent.

- 15 It is yet another object of the present invention to provide a process for the recovery of manganese using the recovery reactor.

It is a further object of the present invention to provide an apparatus and a method for recovering manganese from the effluent mixture in an intermediate step during the production of mancozeb.

Summary of the invention

According to an aspect of the present invention there is provided a recovery reactor comprising:

- 5 a) a settling zone, which is at a distal end of the recovery reactor, said settling zone comprising at least one outlet to recover settled precipitate;
- b) a reaction zone, which has at least one impeller connected to a motor through at least one connecting rod, said reaction zone additionally comprising a plurality of inlet nozzles and a plurality of vertical baffles;
- 10 c) a calming zone comprising a plurality of horizontal baffles placed at the proximate, central, and distal ends of the zone; and
- d) an overflow zone, said overflow zone including at least one outlet nozzle.

According to another aspect of the present invention there is provided a process for the
15 recovery of manganese using a recovery reactor, said process comprising:

- a) providing a vertical recovery reactor, said recovery reactor comprising at least a settling zone, at least a reaction zone, at least a calming zone and at least an overflow zone;
- 20 b) introducing an effluent mixture comprising at least manganese as an impurity and co-introducing an alkaline reactant along with said effluent mixture into the reaction zone of the provided reactor;
- c) causing the introduced effluent mixture and alkaline reactant to accelerate upward through the reaction zone, the upward acceleration in said effluent mixture and
25 alkaline reactant being triggered due to rotation of an impeller provided at the bottom portion of the reaction zone;
- d) adjusting the impeller rotation to a predetermined frequency such that uniformly sized manganese salt particles are precipitated;
- e) collecting the precipitated particles from the settling zone through the provided outlet
30 at the distal end of said settling zone;
- f) allowing the manganese free effluent mixture to move in an upward direction through the provided calming zone into the overflow zone; and

- g) exiting the resultant effluent mixture through an outlet nozzle provided in said overflow zone.

According to yet another aspect of the present invention there is provided an improved
5 process for the preparation of EBDC fungicides, said process comprising:

- (a) reacting ethylene diamine with carbon disulfide and sodium hydroxide to obtain the sodium salt of ethylene bis-thiocarbamic acid;
- 10 (b) reacting the sodium salt of ethylene bis-carbamic acid with manganese sulfate to obtain maneb and separating maneb from the mixture;
- (c) subjecting the mother liquor obtained in step (b) to a recovery process in a manganese recovery reactor, said recovery process comprising (a) providing a vertical recovery reactor, said recovery reactor comprising at least a settling zone, at least a reaction zone, at least a calming zone and at least an overflow zone; (b)
- 15 introducing an effluent mixture comprising at least manganese as an impurity and co-introducing an alkaline reactant along with said effluent mixture into the reaction zone of the provided reactor; (c) causing the introduced effluent mixture and alkaline reactant to accelerate upward through the reaction zone, the upward acceleration in said effluent mixture and alkaline reactant being triggered due to rotation of an
- 20 impeller provided at the bottom portion of the reaction zone; (d) adjusting the impeller rotation to a predetermined frequency such that uniformly sized manganese salt particles are precipitated; (e) collecting the precipitated particles from the settling zone through the provided outlet at the distal end of said settling zone; (f) allowing the manganese free effluent mixture to move in an upward direction through the
- 25 provided calming zone into the overflow zone; (g) exiting the resultant effluent mixture through an outlet nozzle provided in said overflow zone; and (h) converting the recovered manganese carbonate into manganese sulfate and recycling the manganese sulfate in the reaction step of sodium salt of ethylene bis-carbamic acid with manganese sulfate to obtain maneb; and
- 30 (d) reacting maneb obtained in step (b) with zinc sulfate to obtain an EBDC fungicide.
- (e) drying the EBDC fungicide obtained in step (d).

Brief Description of the drawings

The presented drawings are by way of illustration only and in no way limit the scope of the invention.

Fig. 1 is a cross section of an embodiment of a recovery reactor.

5 **Fig. 2** is a graphical representation of particle size density of precipitated particles at various velocities of the impeller.

Fig 3 is a graphical representation on the study of particle size distribution of precipitate obtained from a bubble cap type batch process reactor after milling versus the particle size distribution of precipitate obtained from the settling zone of the present invention.

10 **Detailed Description of the invention**

Accordingly, in an aspect, the present invention provides a vertical recovery reactor comprising at least a settling zone, at least a reaction zone, at least a calming zone and at least an overflow zone. The said recovery reactor is a continuous type mixer settler reactor.

15 The recovery reactor has vertical tubular structure with a varying circumference such that the circumference of the proximal end which houses the said overflow zone is wider as compared to the central calming zone and the reaction zone.

In an embodiment, the settling zone may be conically shaped and placed at the distal end of
20 the reactor so as to enable collection of precipitate. The settling zone comprises at least one outlet for the removal of precipitate.

The reaction zone is a tubular structure with a uniform circumference attached to the settling zone at its distal end. The reaction zone comprises a plurality of inlet nozzles for introduction
25 of industrial effluent and reacting chemicals. The reaction zone may also incorporate an impeller that is attached to a motor by means of a rod, wherein the said impeller is a down flow type with variable speed control that can be operated either manually or automatically.

In an embodiment, the reaction zone comprises a plurality of vertical baffles placed diametrically opposite to each other and are placed at a position between said inlet nozzles and the said impeller such that at least one baffle is placed on diametrically opposite ends of the reactor walls. In this embodiment, the impeller and the vertical baffles help in even
5 micro level mixing of the reactants. In this embodiment, the impeller speed is adjustable such that the micro-mixing of the effluent mixture and the alkaline reactant is completed. The impeller action causes the liquid to rise up, whilst allowing the heavier particles of favorable particle size to settle into the settling zone. In an embodiment, the impeller is disposed at an end of the reaction zone such that the settling of the particles in the settling zone is
10 promoted. Surprisingly, the impeller is disposed at a location within the reaction zone and adjusted to rotate at a predetermined velocity such that the settlement of the fine particulates is not affected due to a rotational motion of the impeller.

The vertical baffles contribute towards ensuring the maximum mixing of the reactants within
15 the reaction zone and prevent back mixing in the reaction zone. The placement of the vertical baffles ensures that the reaction is limited to the reaction zone and does not extend into the zones above or below the reaction zone. It has been found that at a predetermined rotational frequency of the impeller, particles having a uniform and desired particle size are produced.

20 The calming zone is a tubular structure with a uniform circumference attached to the reaction zone at its distal end and the overflow zone at the proximal end. The function of the calming zone is to essentially reduce the speed of the rising liquid and collect random particles of precipitate that may have travelled out of the reaction zone. In an embodiment,
25 the calming zone comprises a plurality of horizontal baffles placed in the central, proximal, and distal parts of the calming zone. In this embodiment, at least two of the provided horizontal baffles are downward type of baffles with a center flow aperture adapted to slow down the speed of the reactant mixture. In yet another embodiment, the provided central horizontal baffle is a conical type baffle with annular flow. In this embodiment, the placement
30 of the horizontal baffles creates a curved flow path that allows for particles of a large size to settle down, while at the same time, allowing the upward flowing mixture to travel smoothly into the overflow zone. The horizontal baffles also play a major role in collection of smaller

particles that may have travelled upwards with the flowing manganese free mixture and in sending these smaller particles back to the reaction zone.

5 The overflow zone is tubular structure, wider than the circumference of the calming zone and the settling zone, and is placed at the proximal end of the reactor. In an embodiment, the overflow zone is attached to the calming zone at its least diameter end. The diameter of the overflow zone gradually increases upwards towards the provided outlet nozzle. The overflow zone is provided with at least one outlet nozzle which allows the removal of the manganese free effluent mixture, which has almost negligible particulates.

10

In an embodiment, the recovery reactor is a continuous type of mixer settler reactor. In another embodiment, the precipitate settled in the settling zone may be withdrawn from the settling zone on a continuous basis or at regular intervals, so as to maintain a particular level in the reactor.

15

In an embodiment of the present invention, the impeller may be a down ward type impeller with variable speed control and a range of velocities that can be operated either manually or automatically. The velocity or rotational frequency of the impeller may range from 80 to 200 rpm, which has been found to provide uniform particles having particle size in the range of 20 40 to 160 μ m. It has been found that lower or higher rotation frequency of the impeller did not allow adequate separation of the manganese salt from the reaction mixture. Without wishing to be bound by theory, it is believed that at higher frequencies, the increased velocity of the flowing reaction mixture carries away even the heavier particles through the outlet nozzle while lower frequencies did not allow the particles to coalesce to form particles of sufficient 25 size for settling down.

In an embodiment, the provided vertical and the horizontal baffles may be of any non reactive material, the vertical baffles may be preferably made up of a material such as glass.

30 In another aspect, the present invention provides a process for the recovery of manganese using a continuous recovery reactor and settler.

The process comprises providing a vertical recovery reactor, wherein, the reactor may have at least a settling zone, at least a reaction zone, at least a calming zone and at least an overflow zone.

- 5 An alkaline reactant and an effluent mixture which may contain manganese as one of its impurities are simultaneously introduced into the reaction zone of the recovery reactor. The introduced effluent mixture and alkaline reactant are accelerated upward through the reaction zone, wherein, the reaction may cause the formation of a precipitate. The upward acceleration of the effluent mixture and alkaline reactant is caused due to the rotation of the
10 impeller provided at the bottom portion of the reaction zone such that a change in the rotation frequency of the impeller causes consequential change in the velocity of the reaction mixture through the recovery reactor.

- The precipitated particles settle in the settling zone and are recovered from the settling zone
15 through the provided outlet at the distal end of the settling zone.

- The manganese free effluent mixture moves in an upward direction through the provided calming zone into the overflow zone, where it is extracted through at least one outlet nozzle. The lighter precipitate particles which may have travelled upwards with the effluent mixture
20 are caused to settle to the lower zones due to the horizontal baffles.

- In an embodiment, the alkaline reactant is Na_2CO_3 , preferably in the concentration of up to 20%. In this embodiment, the precipitate collected in the settling zone substantially comprises MnCO_3 . The settled particles were found to possess a uniform particle size.
25

- It was found that the concentration of the manganese impurity found in the un-reacted effluent mixture varied from 0 to about 0.5 ppm, and the precipitate obtained from the settling zone contained up to about 90% of recovered Manganese.

- 30 It was further found that at an impeller frequency of about 80 rpm, the uniform particle size of the precipitate was about 60 μm . It was further found that when the impeller frequency was increased to about 120 rpm, the particle size of the precipitate was around 120 μm . At

150 and 175 rpm the particle size obtained was 90 μ and 160 μ m respectively while at about 200 rpm, the particle size obtained was 40 μ m.

In an embodiment the impeller speed ranges between 80 to 200 rpm. More preferably
5 ranges between 120 rpm to about 180 rpm.

Description of the preferred embodiments

Turning now to figure 1, illustrated is a continuous type recovery reactor and settler as described in **Fig.1**. In addition the present invention relates to a process for recovery of
10 manganese from industrial effluents in the form of MnCO₃. The manganese recovered from effluents may be reused in industrial processes.

With reference to **Fig. 1** the vertical recovery reactor has settling zone **A** at the distal end of the reactor, a reaction zone **B**, a calming zone **C**, and an overflow zone **D**. The recovery reactor has tubular structure with a uniform circumference at the central section which
15 houses zones **B**, and **C**, and the proximal end of the reactor which houses zone **D** with a circumference that is larger than that of the central section, and at the distal end has an inverted conical structure which houses zone **A**.

Zone **A** has an inverted conical shape and tapers towards the bottom of the reactor to end at outlet **G**. The precipitated end product settles in zone **A**, from here it can be removed
20 through recovery outlet **G**. The precipitated end product may be recovered from outlet **G** at regular intervals so as to maintain a particular level in the reactor.

Zone **B** is the reaction zone, which has impeller **E**, wherein in one embodiment of the invention, the impeller **E** may be a downflow type impeller. Impeller **E** is attached to motor **F** by means of rod **K**, which runs along the entire length of the cylindrical part of the reactor to
25 meet impeller **E** which may be positioned at the distal end of Zone **B**. Zone **B** has inlet nozzles **1** and **2** placed diametrically opposite to each other on the walls of the reactor. Inlet nozzles **1** and **2** introduce the reactants into the reactor. The position of inlet nozzles **1** and **2** enable the reactants to be introduced just above impeller **E**, thus allowing for maximum turbulence and mixing. Reaction zone **B** has vertical baffles **9**, **10**, **11**, **12** placed below inlet

nozzles **1** and **2** on opposite sides of the reactor. The vertical baffles may have an elongated structure with variable length for each individual baffle and preferably made of glass. The vertical baffles may be attached two each on opposite walls of the reactor. As impeller **E** is a down flow type impeller, the particles remain in a suspended form, particles with large
5 particle size settle down into settling zone **A**, while lighter particles remain suspended. The particle size depends upon the intensity of turbulence which is created by the action of impeller **E**.

Vertical baffles **9, 10, 11, 12** play an important role in improving mixing inside the reaction zone, and in prevention of back mixing. The micro mixing allows for further improved mixing
10 of the reactants and thus ensures quicker precipitation of the final product. The liquid in this section is forced in an upward direction, while the precipitate floats to settling zone **A**. Together, impeller **E** and vertical baffles **9, 10, 11** and **12** also ensure that the particle size of the precipitate is uniform, thus reducing the need for milling before further treatment of the end product.

15 Zone **C** is the calming zone and is placed above reaction zone **B**. Zone **C** captures escaped precipitated lighter particles that have not settled in the settling zone, for this purpose zone **C** has three horizontal baffles placed at regular intervals. Horizontal baffle **5** is a downward type baffle and is placed at the distal end of zone **C**, and has a center flow aperture that ensures smaller particles move downward towards the Zone **A**. Horizontal baffle **5** is
20 attached to the body of the reactor by means of gasket **J1**. The central horizontal baffle **6** is a conical type horizontal baffle and creates an annular flow space. Horizontal baffle **6** is supported by a plurality of supports placed below the said baffle. Horizontal baffle **7** is placed at the proximal end of zone **C**, wherein, horizontal baffle **7** is a downward type horizontal baffle with a central flow aperture. Horizontal baffle **7** is attached to the body of
25 the reactor by means of gasket **J2**. The horizontal baffles **5, 6, 7** may be made from any non reactive material such as glass. The liquid reaction mixture traveling in an upward direction is forced through a curved path formed due to the unique placement of the horizontal baffles; the curved path further enables the leftover smaller particles of precipitate to move downwards to Zone **A**. Also, once the liquid mixture moves to the calming zone, there is no
30 reaction taking place, as the liquid is essentially from manganese.

Zone **D** is the overflow zone, and makes up the proximal end of the reactor. Zone **D** has a wider diameter as compared to the central zones **B** and **C**. The wider zone helps further decrease the velocity of the reactants moving upwards. The smaller particles that have escaped the horizontal baffles will settle down to the bottom, thus ensuring near total recovery of the precipitate. Zone **D** has overflow nozzle **8** placed at the side of the reactor wall. Overflow nozzle **8** lets out reaction mixture almost without any precipitate. On reaching zone **D**, the velocity of the reaction mixture is greatly reduced, this allows for remaining particles to settle down and move towards zone **A**.

The recovery reactor in one of the embodiments may be used to precipitate MnCO_3 . In this particular embodiment, the effluent may contain industrial effluent containing manganese in its sulphate form as MnSO_4 . The effluent is introduced into the reactor along with reactant Na_2CO_3 through nozzles **1** and **2**. As the reactor is a continuous type reactor, the reaction may take place on a continuous basis and the volume of effluent added may be regulated through nozzles **1** and **2**. As the reactants are introduced into the reactor, impeller **E** begins to stir the reactant mixture at a desired velocity, causing MnCO_3 to precipitate and settle into settling zone **A**. Through the actions of impeller **E**, the MnCO_3 obtained has a uniform particle size. The turbulence can be regulated by regulating the speed of the impeller so as to obtain various particle sizes. Vertical baffles **9**, **10**, **11**, **12** ensure that back mixing does not occur. The quantity of manganese recovered from the effluent was about 90 to 95 % and manganese loss may be decreased to about 1 to 0.05%.

Fig. 2 depicts the particle size density of MnCO_3 , obtained at different intensity of turbulence. It was found that at a specific velocity (frequency) of the impeller **E**, the particle size obtained was different. In Fig. 2, **D10** represents those velocities at which the resultant particles produced were of such size that 10% of the particles pass through a mesh of 3 μm (or are less than 3 μm), **D50** represents those velocities at which the resultant particles produced were of such size that 50% of the particles pass through a mesh of 30 μm (or are less than 30 μm), **D90** represents those velocities at which the resultant particles produced were of such size that 90% of the particles pass through a mesh of 300 μm (or are less than 300 μm). Similarly, **D100** represents those velocities at which the resultant particles produced were of such size that where 100% of the particles pass through the sieve. In one

embodiment the velocity of the impeller is ranged between 80 to 200 rpm, so as to acquire a particle size that ranges between 120 μm to 200 μm .

The walls of the recovery reactor could be made up of stainless steel or glass, or any other non-corrosive material. The reactor could be of various sizes depending upon the volume of the effluent generated. Also, the dimensions of vertical baffles **9, 10, 11, 12** could vary from rectangular to square.

In an embodiment of the present invention, the reactor is used to treat the effluent with manganese impurity released from the manufacturing units of Ethylenebisdithiocarbamates (EBDCs) compounds. EBDCs compounds are selected from the group of mancozeb, maneb, metiram, milnebmancopper, amobam, asomate, azithiram, carbamorph, cufraneb, cuprobam, disulfiram ferbam metam, nabam, tecoram, thiram, urbacide, ziram dazomet, etem, polycarbamate, propineb, zineb and the recovered manganese is reused in said manufacturing units.

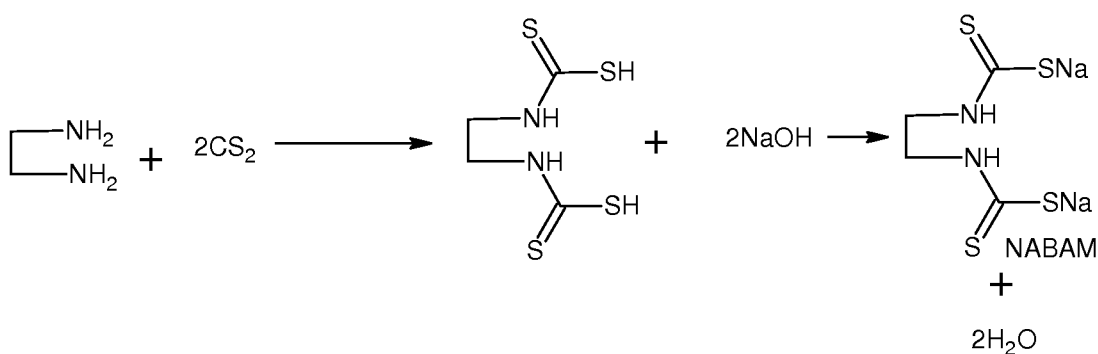
Thus, in another aspect, the present invention provides an improved process for the preparation of EBDC fungicides, said process comprising:

- (a) reacting ethylene diamine with carbon disulfide and sodium hydroxide to obtain the sodium salt of ethylene bis-thiocarbamic acid;
- (b) reacting the sodium salt of ethylene bis-carbamic acid with manganese sulfate to obtain maneb and separating maneb from the mixture;
- (c) subjecting the mother liquor obtained in step (b) to a recovery process in a manganese recovery reactor, said recovery process comprising (a) providing a vertical recovery reactor, said recovery reactor comprising at least a settling zone, at least a reaction zone, at least a calming zone and at least an overflow zone; (b) introducing an effluent mixture comprising at least manganese as an impurity and co-introducing an alkaline reactant along with said effluent mixture into the reaction zone of the provided reactor; (c) causing the introduced effluent mixture and alkaline reactant to accelerate upward through the reaction zone, the upward acceleration in said effluent mixture and alkaline reactant being triggered due to rotation of an impeller provided at the bottom portion of the reaction zone;

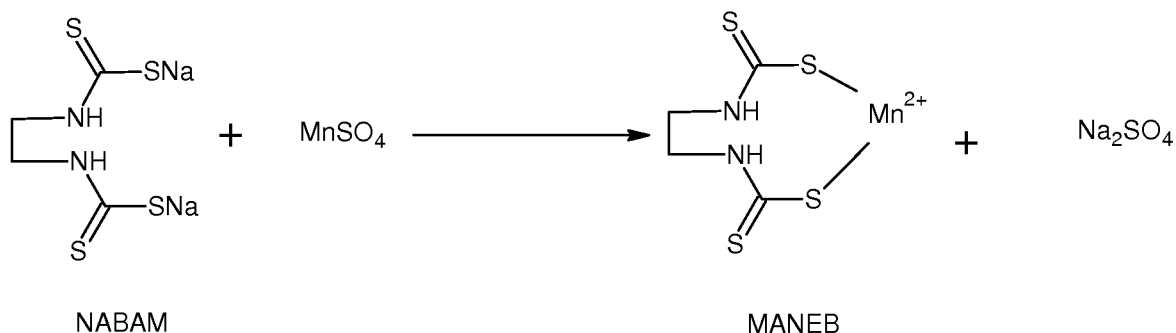
- (d) adjusting the impeller rotation to a predetermined frequency such that uniformly sized manganese salt particles are precipitated; (e) collecting the precipitated particles from the settling zone through the provided outlet at the distal end of said settling zone; (f) allowing the manganese free effluent mixture to move in an upward direction through the provided calming zone into the overflow zone; (g) exiting the resultant effluent mixture through an outlet nozzle provided in said overflow zone; and (h) converting the recovered manganese carbonate into manganese sulfate and recycling the manganese sulfate in the reaction step of sodium salt of ethylene bis-carbamic acid with manganese sulfate to obtain maneb; and
- (d) reacting maneb obtained in step (b) with zinc sulfate to obtain an EBDC fungicide.
- (e) drying the EBDC fungicide obtained in step (d).

- 15 In an embodiment, the recovery reactor of the present invention is particularly suitable for being employed for the recovery of manganese from the mother liquor during the production process of EBDC fungicides, particularly mancozeb.

In the first step, NABAM i.e. the sodium salt of ethylene bis-dithiocarbamic acid is prepared by reacting ethylene diamine (EDA) with carbon disulfide and sodium hydroxide.

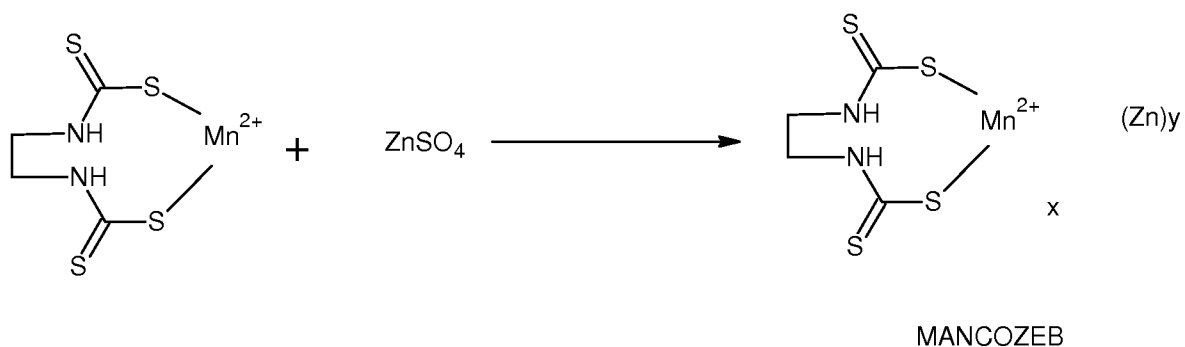


In the second step, the sodium salt of ethylene bis-dithiocarbamic acid is reacted with Manganese sulfate with agitation. Maneb is obtained as yellow crystals in slurry form.



In this step, during the addition step of MnSO_4 , the excess MnSO_4 content in the reactor is checked at regular intervals and maintained between 0.5-0.9%. After the complete addition of MnSO_4 , the excess MnSO_4 content should be maintained between 0.6-0.9%. The excess manganese in the mixture of this step of the reaction is recovered using the method as described hereinbefore. The recovered manganese is recycled for further reaction with NABAM.

In the third step, washed maneb is reacted with zinc sulfate to form mancozeb.



The mancozeb product so obtained is dried, in which the moisture content is brought to 10-12% (spray dryer) and then to less than 1% (rotary vacuum dryer).

Example 1

A fluid bed type of bubble cap crystallizer in semi batch operation was used to treat effluent containing about 3000ppm MnSO_4 , with 9% Na_2CO_3 . Instead of sludge, crystal pellets of MnCO_3 were obtained. Pellets with an approximate size of $<250 \mu\text{m}$ were obtained. The

particle size obtained was not uniform. The side draw from the reactor yielded about 50ppm of Manganese which was sent for disposal. The precipitate obtained in the process did not have a uniform particle size.

A similar reaction with 9% Na_2CO_3 and effluent containing 3000ppm MnSO_4 was carried out in the recovery reactor. The particles obtained were in the form a finely dispersed sludge, with a uniform particle size. The overflow from the reactor was subjected to Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. The result obtained showed less than 5ppm of Manganese in the overflow. The yield of MnCO_3 obtained was between 20 to 97%. The particle size obtained was 95 μm at impeller velocity 150rpm and did not require milling for particle size reduction.

Further reactions were carried using 9% Na_2CO_3 using the recovery reactor and varying volumes of effluent was introduced into the reactor and % of manganese in the overflow nozzle was recorded as follows:

Volume	Effluent flow	Concentration of Na_2CO_3	Mn% recovered from Zone D outlet nozzle
(L/Hr)	(gm/hr)	%	%
5.6L/Hr	5864	9	0.0390
9.9L/Hr	10042	9	0.0275
14.4L/Hr	14713	9	0.027
21.4L/Hr	22289	9	0.037

The overflow from the reactor was subjected to Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to determine quantity of Manganese.

Fig 3 is a comparison of the particle size of particles obtained from the fluid bed crystallizer after milling and the particle size of the particles obtained from Zone A of the recovery reactor. In Fig.3 D (Ax10) denotes particle size that could pass through the sieve or the

cumulative fraction of particles which are below a certain particle size. Thus, in Fig 3 the particle size of the particles obtained from recovery reactor are below 200 μ m.

Example 2

Using the process described above, effluent at volume of 100 Liters/ Hour was introduced through nozzle **1** and 20% Na₂CO₃ was introduced through nozzle **2**, and reacted together at impeller speed of 80 RPM. The particle size density in each zone was as recorded as follows:

Zones	D10	D50	D90	D100	%-total manganese particles
Zone D	3.23	7.9	16.61	39.81	0.014
Zone C	3.13	7.84	17.37	45.71	0.035
Zone B	3.6	8.63	22.81	954.90	0.043
Zone B	0.796	4.797	13.3	79.43	0.080
Zone A	8.39	42.24	586.8	954.90	20-25%

Zone A had up to 90% particle size density.

The invention has been described above by way of illustration, and the specific embodiment disclosed is not intended to limit the invention to the particular forms disclosed. For example, the embodiments described in the foregoing were directed to providing a clear idea about the preferred modes, including the best mode, of making and using the present invention. However, in alternate embodiments, those skilled in the art may implement the invention without deviating from the central idea of the invention. The invention therefore covers all modifications, equivalents, and alternatives falling within the spirit and scope of the following claims

CLAIMS

1. A continuous type mixer settler recovery reactor for recovery of metals from effluents, said reactor comprising:
 - 5 a) a settling zone, which is at a distal end of the recovery reactor, said settling zone comprising at least one outlet to recover settled precipitate;
 - b) a reaction zone, which has at least one impeller connected to a motor through at least one connecting rod;
 - 10 c) a calming zone comprising a plurality of horizontal baffles placed at the proximate, central, and distal ends of the zone; and
 - d) an overflow zone, said overflow zone including at least one outlet nozzle.
- 15 2. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in claim 1, wherein said reaction zone additionally comprises a plurality of inlet nozzles and a plurality of vertical baffles.
- 20 3. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, wherein said recovery reactor has vertical tubular structure with a varying circumference such that the circumference of the proximal end which houses the said overflow zone is wider as compared to the central calming zone and the reaction zone.
- 25 4. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims wherein said recovery reactor has an inverted conical structure at the distal end which houses the settling zone.

5. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, wherein said settling zone has an inverted conical shape tapering at the distal end to open into a recovery outlet.
- 5 6. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims wherein said impeller is a down flow type impeller with variable speed control that can be operated either manually or automatically.
- 10 7. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, comprising at least one nozzle provided for introduction of the effluent and at least one nozzle provided for the introduction of the reactant into said reaction zone.
- 15 8. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, wherein said plurality of vertical baffles are placed at a position between said inlet nozzles and the said impeller such that at least one baffle is placed on diametrically opposite ends of the reactor walls.
- 20 9. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, wherein the calming zone includes at least three baffles.
- 25 10. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, wherein said horizontal baffle at the proximal end of the said calming zone is a downward type of baffle with a center flow aperture.
11. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, wherein said horizontal baffle at the distal end of the said calming zone is a downward type of baffle with a center flow aperture.

12. The continuous type mixer settler recovery reactor as claimed in any one of the preceding claims, wherein said horizontal baffle placed in the center is a conical type baffle with annular flow.

5 13. A process for the recovery of manganese using the continuous type mixer settler recovery reactor, said process comprising:

- 10 a) introducing an effluent mixture comprising at least manganese as one of the impurities and co-introducing an alkaline reactant along with said effluent mixture into the reaction zone of the provided reactor;
- b) causing the introduced effluent mixture and alkaline reactant to accelerate upward through the reaction zone being triggered due to rotation of an impeller provided at the bottom portion of the reaction zone;
- 15 c) adjusting the impeller rotation to a predetermined frequency such that uniformly sized manganese salt particles are precipitated;
- d) collecting the precipitated particles from the settling zone through the provided outlet at the distal end of said settling zone;
- e) allowing the manganese free effluent mixture to move in an upward direction through the provided calming zone into the overflow zone; and
- 20 f) exiting the resultant effluent mixture through an outlet nozzle provided in said overflow zone.

14. The process as claimed in claim 13, wherein the said alkaline reactant used in step (a) is Na_2CO_3 with a concentration upto 20%.

15. The process as claimed in claim 13, wherein the particle size of the precipitate obtain in step (c) is from about 50-90 μm .

16. The process as claimed in claim 13, wherein the impeller speed ranges between 80 to 200 rpm, more preferably between 120 rpm to about 180 rpm.

17. An improved process for the preparation of EBDC fungicides, said process comprising:

- 5 (a) reacting ethylene diamine with carbon disulfide and sodium hydroxide to obtain the sodium salt of ethylene bis-thiocarbamic acid;
- (b) reacting the sodium salt of ethylene bis-carbamic acid with manganese sulfate to obtain maneb and separating maneb from the mixture;
- (c) subjecting the mother liquor obtained in step (b) to a recovery process as claimed in claim 13;
- 10 (d) converting the manganese carbonate recovered in step (c) into manganese sulfate and using the said recovered manganese sulfate in the reaction step (b) to obtain maneb; and
- (e) reacting maneb obtained in step (b) and step (d) with zinc sulfate to obtain an EBDC fungicide.
- 15 (f) drying the EBDC fungicide obtained in step (e).

18. The process as claimed in claim 17, wherein the EBDC fungicide is mancozeb.

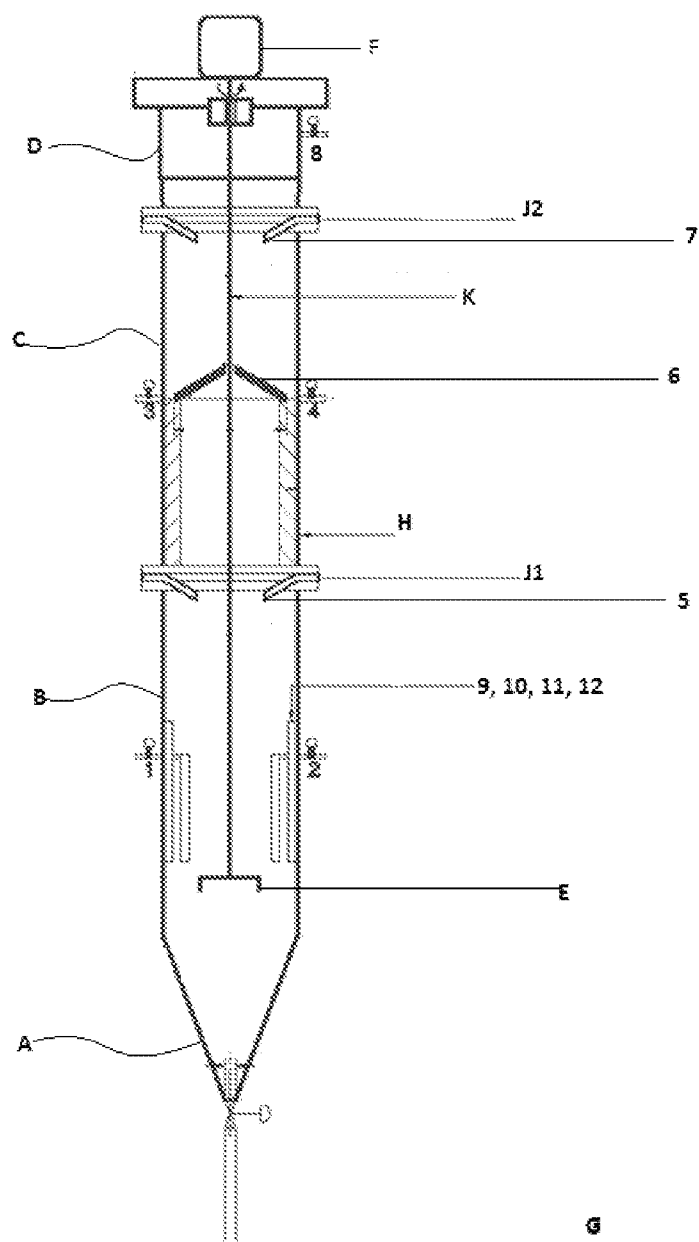


FIGURE 1

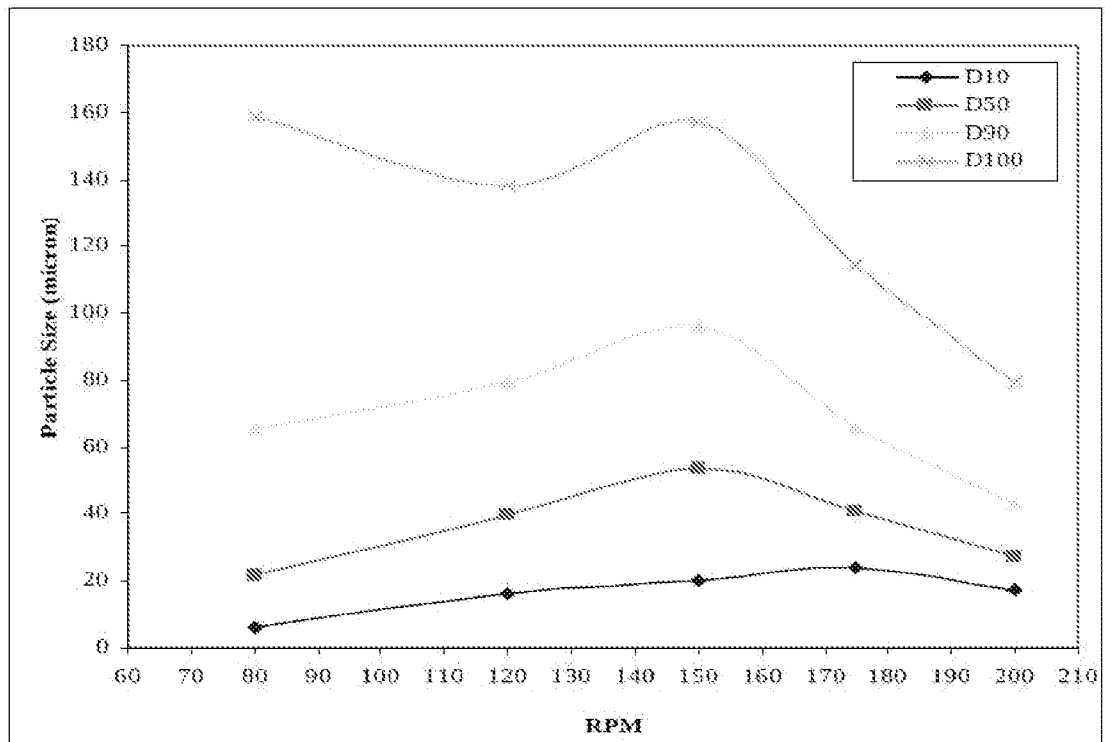


FIGURE 2

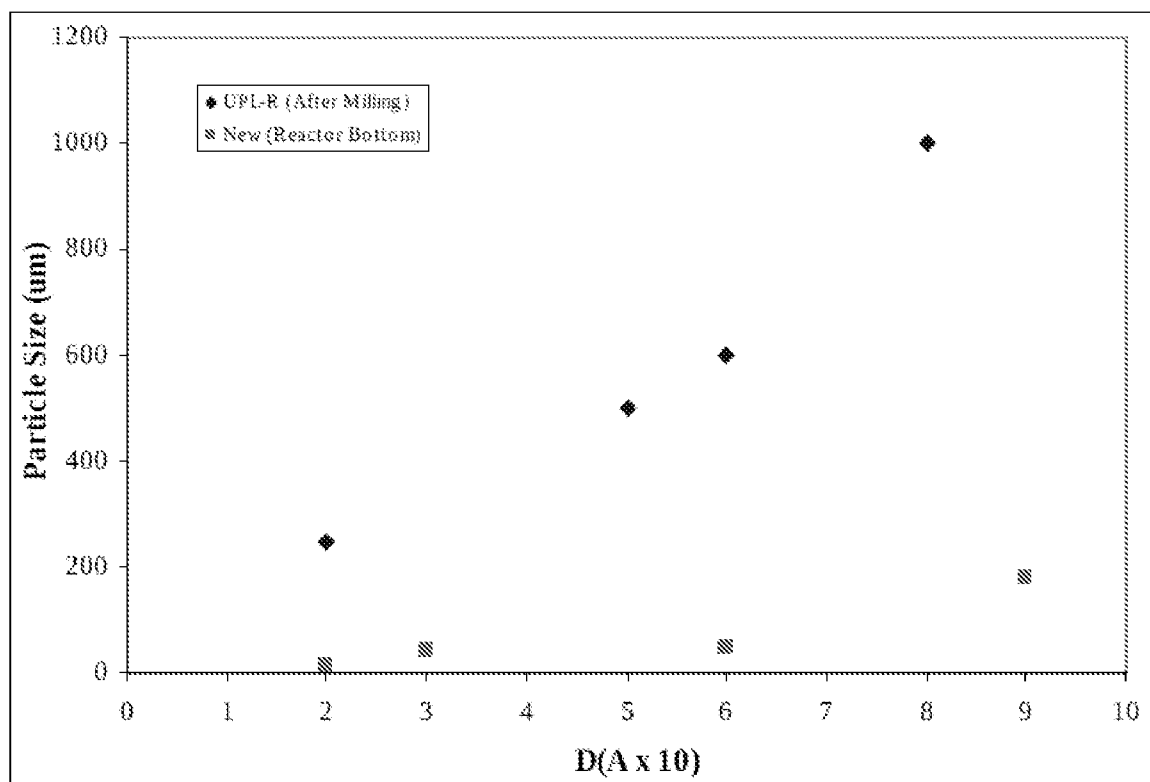


FIGURE 3

CORREO DE AVANCE

De la Oficina Internacional

PCT NOTIFICACIÓN DEL REGISTRO DE UN CAMBIO (PCT Regla 92bis.1 e Instrucciones Administrativas, Sección 422)		Para: MAJUMDAR, Subhatosh S. Majumdar & Co. 5, Hansh Mukherjee Road Kolkata 700 025 Inde	
Fecha de envío (día/mes/año) 19 de noviembre de 2013 (19.11.2013)			
Referencia del archivo del solicitante o del agente FPAA2968PCT		NOTIFICACIÓN IMPORTANTE	
Solicitud Internacional No. PCT/IB2012/052510		Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 18 de mayo de 2012 (18.05.2012)	
1. Las siguientes indicaciones aparecen en el registro con respecto a: X el solicitante el inventor el agente el representante común			
Nombre y dirección UNITED PHOSPHORUS LIMITED Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbal 400 052 India		Estado de nacionalidad IN	Estado de residencia IN
		Teléfono No. +91 22 2646 8464	
		Fax No. +91 22 2646 1368	
		Correo electrónico ipr@uniphos.com	
2. La Oficina Internacional notifica por el presente al solicitante que el siguiente cambio ha sido registrado con respecto a: El individuo X el nombre la dirección la nacionalidad la residencia			
Nombre y dirección UPL LIMITED Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, Mumbal 400 052 India		Estado de nacionalidad IN	Estado de residencia IN
		Teléfono No. +91 22 2646 8464	
		Fax No. +91 22 2646 1368	
		Correo electrónico ipr@uniphos.com X Se autorizan las notificaciones por correo electrónico	
3. Observaciones adicionales, si es necesario:			
4. Una copia de esta notificación ha sido enviada a: La Oficina receptora La autoridad del Examen Preliminar Internacional La autoridad de Búsqueda Internacional X Las Oficinas designadas relevantes La autoridad especificada para búsqueda suplementaria Otras			

La Oficina Internacional de la OMPI
34, chemin des Colombettes

Oficial autorizado
Martinez Sandrine

1211 Genova 20, Suiza Fax No. +41 22 910 06 10	Correo Electr. Ro.ib@wipo.int Teléfono No. +4122 338 9741
---	--

REACTOR DE RECUPERACIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona con un
reactor de recuperación y proceso para esto. Más
particularmente, la invención se relaciona con un reactor
para la recuperación de minerales, particularmente
manganeso a partir de efluentes y proceso para la
10 recuperación del mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los procesos industriales generan efluentes que
15 contienen metales tales como níquel, manganeso, bario,
cobalto, y varios otros minerales que pueden usarse
nuevamente en varios procesos industriales. Estos
efluentes contienen metales esenciales que se desechan
debido a métodos de recuperación inadecuados. Con el
20 aumento de la regulación ambiental, es prudente que los
minerales se recuperen de los efluentes industriales.

La técnica anterior describe varios métodos
para recuperar metales tales como níquel, cobalto,
manganeso, etc. El manganeso es un metal común que se
25 encuentra en efluentes generados a través de la
fabricación de fungicidas y otros productos industriales.

Es esencial que el manganeso se recupere del efluente en una etapa temprana del tratamiento para evitar la obstrucción e incrustación del equipo de tratamiento, así como también para evitar posibles riesgos ambientales de la liberación de estos metales pesados en las corrientes de eliminación comunes. El manganeso recuperado se puede usar nuevamente en la fabricación industrial, y disminuir así los costos de producción. Otros subproductos industriales obtenidos en el tratamiento pueden venderse además en el mercado, lo que da lugar a beneficios adicionales, así como mantener un medio ambiente verde.

La solicitud de patente de Estados Unidos US2009180945 (Mattioli et. al. 2009) describe un método para recuperar metales tales como Ni, Co, Mn, etc., a través de la precipitación por la reacción con amoníaco en donde el manganeso se recupera como un precipitado de hidróxido. El precipitado de hidróxido es limoso y gelatinoso y por lo tanto difícil de filtrar. Además, los hidróxidos se convierten fácilmente en óxidos bajo condiciones atmosféricas. Es difícil convertir los óxidos de manganeso a otra forma a través de otras reacciones. El proceso descrito involucra varias etapas y una pluralidad de reactores, que toman mucho espacio y no es rentable y económicamente viable.

El método que se usa más comúnmente para recuperar manganeso es tratar el efluente en un tipo de

lecho fluido del cristalizador. Los cristales resultantes obtenidos no son de un tamaño de partícula uniforme y requieren tratamiento adicional a través de la molienda para reducir el tamaño de partícula y hacerlo uniforme.

5 El precipitado resultante provoca obstrucción. Se conoce que un proceso que da como resultado manganeso cristalizado con un tamaño de partícula reducido no conduce a la obstrucción severa del aparato, lo que aumenta de este modo la conveniencia de producir
10 manganeso con un tamaño de partícula reducido y uniforme.

En los reactores de recuperación de tipo burbuja comunes, se observa una alta tasa de obstrucción e incrustación en las campanas de borboteo. Además, la mayoría de los sistemas de reactores tienen más de una
15 etapa y más de un recipiente del reactor colocados en tándem que ocupan un espacio valioso y tienen altos costos de operación. Los reactores conocidos en la técnica tienen un compartimiento separado para recoger el precipitado generado para evitar la formación de
20 impurezas. El compartimiento separado ocupa mucho espacio y puede ser incómodo extraer el precipitado del compartimiento sin equipo adicional.

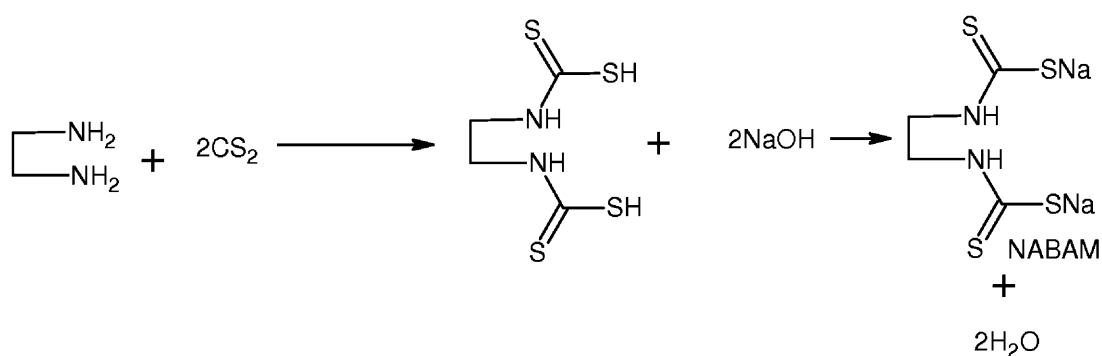
La presente invención proporciona un reactor de recuperación que permite una óptima recuperación de
25 manganeso de los efluentes, en donde el manganeso se obtiene en su forma de carbonato con tamaño de partícula

uniforme, con lo que se elimina la costosa etapa de molienda que se requiere convencionalmente para obtener un tamaño de partícula uniforme. El aparato de la presente invención es una unidad sencilla, y no incorpora
 5 ningún equipo separado para recuperar y eliminar el producto final.

En una modalidad, el reactor de recuperación de la presente invención es particularmente adecuado para emplear en la recuperación de manganeso a partir de licor
 10 madre durante el proceso de producción de fungicidas EBDC, particularmente mancozeb. La descripción técnica para mancozeb estipula un porcentaje de contenido mínimo en masa de 20 % en mancozeb. El proceso conocido para la fabricación de mancozeb comprende las siguientes tres
 15 etapas principales:

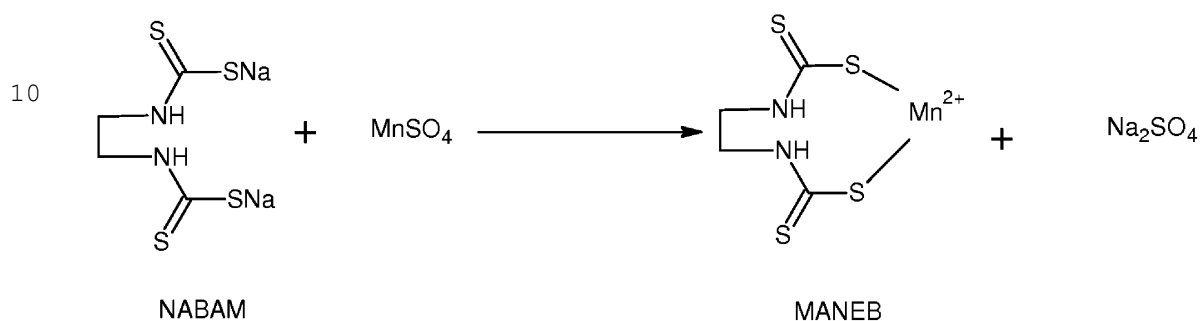
En la primera etapa, NABAM, es decir, la sal sódica del ácido etileno bis-ditiocarbámico se prepara al reaccionar etilendiamina (EDA) con disulfuro de carbono e hidróxido sódico.

20



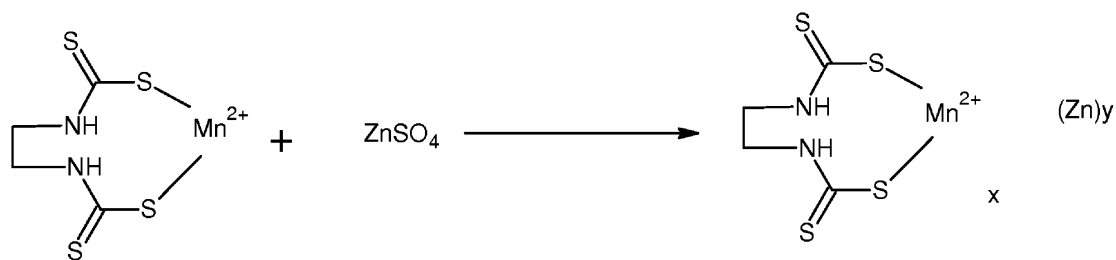
25

En la segunda etapa, la sal sódica del ácido etileno bis-ditiocarbámico reacciona con sulfato de manganeso con agitación. Maneb se obtiene como cristales amarillos en forma de suspensión. Dicha etapa de reaccionar la sal sódica de ácido etileno bis-carbámico con sulfato de manganeso para obtener mane b se lleva a cabo a una concentración de manganeso predeterminada.



15 En esta etapa, durante la adición de MnSO_4 , el contenido en exceso de MnSO_4 en el reactor se verifica a intervalos regulares y se mantiene entre 0,5-0,9 %. Después que se completa la adición de MnSO_4 , el contenido en exceso de MnSO_4 debe mantenerse entre 0,6-0,9 %.

20 En la tercera etapa, el mane b lavado reacciona con sulfato de zinc para formar mancozeb.



5

MANCOZEB

El producto mancozeb así obtenido se seca, el contenido de humedad se lleva hasta 10-12 % (secador por pulverización) y después hasta menos de 1 % (secador de vacío rotatorio).

Existe una necesidad en la técnica de un aparato y un método para recuperar manganeso de la mezcla de efluente en una etapa intermedia durante la producción de mancozeb.

15

Objetivo de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un reactor de recuperación y sedimentador de una sola unidad que recupera manganeso de una mezcla de efluente.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un reactor de recuperación que produce un precipitado de carbonato de manganeso con tamaño de partícula uniforme.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un reactor de recuperación que es rentable y

económicamente viable para recuperar metales pesados del efluente.

Es aun otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la recuperación de manganeso mediante el uso del reactor de recuperación.

Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un aparato y un método para recuperar manganeso de la mezcla de efluente en una etapa intermedia durante la producción de mancozeb.

10

RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con un aspecto de la presente invención se proporciona un reactor de recuperación que comprende:

- a) una zona de sedimentación, que está en un extremo distal del reactor de recuperación, dicha zona de sedimentación comprende al menos una salida para recuperar el precipitado sedimentado;
- b) una zona de reacción, que tiene al menos un impulsor conectado a un motor a través de al menos una barra de conexión, dicha zona de reacción comprende además una pluralidad de toberas de entrada y una pluralidad de deflectores verticales;

- c) una zona de calma que comprende una pluralidad de deflectores horizontales colocados en los extremos próximos, central y distal de la zona; y
- 5 d) una zona de sobreflujo, dicha zona de sobreflujo incluye al menos una tobera de salida.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para la recuperación
10 de manganeso mediante el uso de un reactor de recuperación, dicho proceso comprende:

- a) proporcionar un reactor de recuperación vertical, dicho reactor de recuperación comprende al menos una zona de sedimentación, al menos una zona de
15 reacción, al menos una zona de calma y al menos una zona de sobreflujo;
- b) introducir una mezcla de efluente que comprende al menos manganeso como una impureza e introducir conjuntamente un reactivo
20 alcalino junto con dicha mezcla de efluente en la zona de reacción del reactor provisto;
- c) provocar que la mezcla de efluente y el reactivo alcalino introducidos se aceleren
25 ascendentemente a través de la zona de reacción, la aceleración ascendente en dicha

mezcla de efluente y reactivo alcalino se desencadena debido a la rotación de un impulsor provisto en la porción de fondo de la zona de reacción;

5 d) ajustar la rotación del impulsor a una frecuencia predeterminada de tal manera que precipiten las partículas de sal de manganeso de tamaño uniforme;

10 e) recoger las partículas precipitadas de la zona de sedimentación a través de la salida provista en el extremo distal de dicha zona de sedimentación;

15 f) permitir que la mezcla del efluente libre de manganeso se mueva en una dirección ascendente a través de la zona de calma provista en la zona de sobreflujo; y

g) extraer la mezcla de efluente resultante a través de una tobera de salida provista en dicha zona de sobreflujo.

20 De acuerdo con aun otro aspecto de la presente invención se proporciona un proceso mejorado para la preparación de fungicidas EBDC, dicho proceso comprende:

(a) reaccionar la etilendiamina con disulfuro de carbono e hidróxido sódico para obtener la sal sódica del ácido etileno bis-tiocarbámico;

25

(b) reaccionar la sal sódica del ácido etileno bis-carbámico con sulfato de manganeso para obtener maneb y separar el maneb de la mezcla;

5 (c) someter el licor madre obtenido en la etapa (b) a un proceso de recuperación en un reactor de recuperación de manganeso, dicho proceso de recuperación comprende (a) proporcionar un reactor de recuperación

10 vertical, dicho reactor de recuperación comprende al menos una zona de sedimentación, al menos una zona de reacción, al menos una zona de calma y al menos una zona de sobreflujo; (b) introducir una mezcla de

15 efluente que comprende al menos manganeso como una impureza e introducir conjuntamente un reactivo alcalino junto con dicha mezcla de efluente en la zona de reacción del reactor provisto; (c) provocar que la mezcla

20 de efluente y el reactivo alcalino introducidos se aceleren ascendentemente a través de la zona de reacción, la aceleración ascendente en dicha mezcla de efluente y reactivo alcalino se desencadena debido a la

25 rotación de un impulsor provisto en la porción de fondo de la zona de reacción; (d)

ajustar la rotación del impulsor a una frecuencia predeterminada de tal manera que precipiten las partículas de sal de manganeso de tamaño uniforme; (e) recoger las partículas precipitadas de la zona de sedimentación a través de la salida provista en el extremo distal de dicha zona de sedimentación; (f) permitir que la mezcla del efluente libre de manganeso se mueva en una dirección ascendente a través de la zona de calma provista en la zona de sobreflujo; (g) extraer la mezcla de efluente resultante a través de una tobera de salida provista en dicha zona de sobreflujo y (h) convertir el carbonato de manganeso recuperado en sulfato de manganeso y reciclar el sulfato de manganeso en la etapa de reacción de la sal sódica del ácido etileno bis-carbámico con sulfato de manganeso para obtener maneb; y

(d) reaccionar el maneb obtenido en la etapa (b) con sulfato de zinc para obtener un fungicida EBDC,

(e) secar el fungicida EBDC obtenido en la etapa (d).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las figuras presentadas son a modo de ilustración solamente y de ninguna manera limitan el
5 alcance de la invención.

La **Fig. 1** es una sección transversal de una modalidad de un reactor de recuperación.

La **Fig. 2** es una representación gráfica de la densidad de tamaño de partícula de las partículas
10 precipitadas a varias velocidades del impulsor.

La **Fig. 3** es una representación gráfica sobre el estudio de la distribución del tamaño de partícula del precipitado obtenido de un reactor de proceso discontinuo de tipo campana de borboteo después de la molienda versus
15 la distribución del tamaño de partícula del precipitado obtenido de la zona de sedimentación de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En consecuencia, en un aspecto, la presente invención proporciona un reactor de recuperación vertical que comprende al menos una zona de sedimentación, al menos una zona de reacción, al menos una zona de calma y al menos una zona de sobreflujo. Dicho reactor de recuperación es un reactor sedimentador mezclador de tipo continuo.

El reactor de recuperación tiene estructura tubular vertical con una circunferencia variable de manera que la circunferencia del extremo proximal que aloja dicha zona de sobreflujo es más ancha comparada con la zona de calma central y la zona de reacción.

En una modalidad, la zona de sedimentación puede configurarse cónicamente y está colocada en el extremo distal del reactor para permitir la recogida del precipitado. La zona de sedimentación comprende al menos una salida para la eliminación del precipitado.

La zona de reacción es una estructura tubular con una circunferencia uniforme unida a la zona de sedimentación en su extremo distal. La zona de reacción comprende una pluralidad de toberas de entrada para la introducción de los efluentes industriales y químicos reactivos. La zona de reacción puede incorporar además un impulsor unido un motor por medio de una barra, en donde dicho impulsor es un tipo de flujo descendente con

control de velocidad variable que puede operarse manualmente o automáticamente.

En una modalidad, la zona de reacción comprende una pluralidad de deflectores verticales colocados diametralmente opuestos entre sí y colocados en una posición entre dichas toberas de entrada y dicho impulsor de manera que al menos un deflector esté colocado en los extremos diametralmente opuestos de las paredes del reactor. En esta modalidad, el impulsor y los deflectores verticales ayudan incluso en el mezclado de los reactivos a nivel micro. En esta modalidad, la velocidad del impulsor es ajustable de manera que se complete el micro-mezclado de la mezcla del efluente y el reactivo alcalino. La acción del impulsor provoca que el líquido suba, mientras permite que las partículas más pesadas de tamaño de partícula favorable sedimenten en la zona de sedimentación. En una modalidad, el impulsor está dispuesto en un extremo de la zona de reacción de manera que se promueva el asentamiento de las partículas en la zona de sedimentación. Sorprendentemente, el impulsor está dispuesto en un lugar dentro de la zona de reacción y se ajusta para rotar a una velocidad predeterminada para que la sedimentación de las partículas finas no se afecte debido al movimiento de rotación del impulsor.

Los deflectores verticales contribuyen a garantizar el máximo mezclado de los reactivos dentro de

la zona de reacción y evitar el retromezclado en la zona de reacción. La colocación de los deflectores verticales asegura que la reacción se limite a la zona de reacción y no se extienda a las zonas por encima o por debajo de la zona de reacción. Se encontró que a una frecuencia de rotación predeterminada del impulsor, se producen las partículas con un tamaño de partícula uniforme y deseado.

La zona de calma es una estructura tubular con una circunferencia uniforme unida a la zona de reacción en su extremo distal y la zona de sobreflujo en el extremo proximal. La función de la zona de calma es prácticamente reducir la velocidad de subida del líquido y recoger las partículas aleatorias de precipitado que pueden haber viajado fuera de la zona de reacción. En una modalidad, la zona de calma comprende una pluralidad de deflectores horizontales colocados en las partes central, proximal, y distal de la zona de calma. En esta modalidad, al menos dos de los deflectores horizontales proporcionados son del tipo descendente de deflectores con una abertura de flujo central adaptada para ralentizar la velocidad de la mezcla reactiva. En aun otra modalidad, el deflector horizontal central proporcionado es un deflector de tipo cónico con flujo anular. En esta modalidad, la colocación de los deflectores horizontales crea una trayectoria de flujo curvada que permite que las partículas de un gran tamaño sedimenten, mientras que al mismo tiempo permite que la

mezcla fluya ascendentemente para viajar sin problemas hacia la zona de sobreflujo. Los deflectores horizontales desempeñan además una función principal para recoger las partículas más pequeñas que pueden haber viajado
5 ascendentemente con el flujo de la mezcla libre de manganeso y enviar estas partículas más pequeñas de regreso a la zona de reacción.

La zona de sobreflujo es una estructura tubular, más ancha que la circunferencia de la zona de
10 calma y la zona de sedimentación, y se coloca en el extremo proximal del reactor. En una modalidad, la zona de sobreflujo está unida a la zona de calma en su extremo de diámetro menor. El diámetro de la zona de sobreflujo aumenta gradualmente hacia arriba hacia la tobera de
15 salida proporcionada. La zona de sobreflujo se proporciona con al menos una tobera de salida que permite la eliminación de la mezcla de efluente libre de manganeso, que tiene partículas casi insignificantes.

En una modalidad, el reactor de recuperación es
20 un tipo continuo de reactor mezclador sedimentador. En otra modalidad, el precipitado sedimentado en la zona de sedimentación puede retirarse de la zona de sedimentación en una base continua o a intervalos regulares, para mantener un nivel particular en el reactor.

25 En una modalidad de la presente invención, el impulsor puede ser un impulsor de tipo descendente con

control de velocidad variable y un intervalo de velocidades que puede operarse manualmente o automáticamente. La velocidad o frecuencia de rotación del impulsor puede estar en el intervalo de 80 a 200 rpm, y se encontró que ésta
5 proporciona partículas uniformes con tamaño de partícula en el intervalo de 40 a 160 μm . Se encontró que una frecuencia de rotación inferior o superior del impulsor no permite la separación adecuada de la sal de manganeso de la mezcla de reacción. Sin desear estar ligados a la teoría, se cree que
10 a frecuencias superiores, la velocidad incrementada de la mezcla reacción que fluye arrastra incluso las partículas más pesadas a través de la tobera de salida mientras que a frecuencias inferiores no se permite que las partículas se unan para formar partículas de tamaño suficiente para
15 sedimentar.

En una modalidad, los deflectores horizontales y verticales proporcionados pueden ser de cualquier material no reactivo, los deflectores verticales pueden fabricarse preferentemente de un material tal como vidrio.

20 En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la recuperación de manganeso usando un reactor de recuperación y sedimentador continuo.

El proceso comprende proporcionar un reactor de recuperación vertical, en donde, el reactor puede tener
25 al menos una zona de sedimentación, al menos una zona de

reacción, al menos una zona de calma y al menos una zona de sobreflujo.

Un reactivo alcalino y una mezcla de efluente que puede contener manganeso como una de sus impurezas se introducen simultáneamente en la zona de reacción del reactor de recuperación. La mezcla de efluente introducida y el reactivo alcalino se aceleraron ascendentemente a través de la zona de reacción, en donde, la reacción puede provocar la formación de un precipitado. La aceleración ascendente de la mezcla de efluente y reactivo alcalino se provoca debido a la rotación del impulsor provisto en la porción de fondo de la zona de reacción de manera que un cambio en la frecuencia de rotación del impulsor provoca un cambio consecuente en la velocidad de la mezcla de reacción a través del reactor de recuperación.

Las partículas precipitadas sedimentan en la zona de sedimentación y se recuperan de la zona de sedimentación a través de la salida provista en el extremo distal de la zona de sedimentación.

La mezcla de efluente libre de manganeso se mueve en una dirección ascendente a través de la zona de calma provista en la zona de sobreflujo, donde se extrae a través de al menos una tobera de salida. Las partículas de precipitado más ligeras que pueden haber viajado hacia arriba con la mezcla de efluente se obligan a sedimentar en las zonas inferiores debido a los deflectores horizontales.

En una modalidad, el reactivo alcalino es Na_2CO_3 , preferentemente en la concentración de hasta 20 %. En esta modalidad, el precipitado recogido en la zona de sedimentación comprende sustancialmente MnCO_3 . Se
5 encontró que las partículas sedimentadas poseen un tamaño de partícula uniforme.

Se encontró que la concentración de la impureza de manganeso que se encuentra en la mezcla de efluente sin reaccionar varió de 0 a aproximadamente 0,5 ppm, y el
10 precipitado obtenido a partir de la zona de sedimentación contenía hasta aproximadamente 90 % del manganeso recuperado.

Se encontró además que a una frecuencia del impulsor de aproximadamente 80 rpm, el tamaño de
15 partícula uniforme del precipitado fue aproximadamente 60 μm . Se encontró además que cuando la frecuencia del impulsor aumentó a aproximadamente 120 rpm, el tamaño de partícula del precipitado fue alrededor de 120 μm . A 150 y 175 rpm el tamaño de partícula obtenido fue 90 μ y
20 160 μm respectivamente mientras que a aproximadamente 200 rpm, el tamaño de partícula obtenido fue 40 μm .

En una modalidad, la velocidad del impulsor está en el intervalo entre 80 a 200 rpm. Con mayor preferencia está en el intervalo entre 120 rpm a
25 aproximadamente 180 rpm.

Descripción de las modalidades preferidas

Volviendo ahora a la figura 1, se ilustra un reactor de recuperación y sedimentador de tipo continuo como se describe en la **Fig. 1**. Adicionalmente, la presente
5 invención se relaciona con un proceso para recuperar manganeso a partir de efluentes industriales en forma de MnCO_3 . El manganeso recuperado a partir de los efluentes puede usarse nuevamente en los procesos industriales.

Con referencia a la **Fig. 1** el reactor de
10 recuperación vertical tiene una zona de sedimentación **A** en el extremo distal del reactor, una zona de reacción **B**, una zona de calma **C**, y una zona de sobreflujo **D**. El reactor de recuperación tiene estructura tubular con una circunferencia uniforme en la sección central que aloja
15 las zonas **B**, y **C**, y el extremo proximal del reactor que aloja la zona **D** con una circunferencia que es mayor que la de la sección central, y en el extremo distal tiene una estructura cónica invertida que aloja la zona **A**.

La zona **A** tiene una forma cónica invertida y se
20 estrecha hacia el fondo del reactor para terminar en la salida **G**. El producto final precipitado sedimenta en la zona **A**, desde aquí se puede eliminar a través de la salida de recuperación **G**. El producto final precipitado puede recuperarse de la salida **G** a intervalos regulares
25 para mantener un nivel particular en el reactor.

La zona **B** es la zona de reacción, que tiene un impulsor **E**, en donde en una modalidad de la invención, el impulsor **E** puede ser un impulsor tipo de flujo descendente. El impulsor **E** está unido al motor **F** por medio de la barra **K**, la que recorre toda la longitud de la parte cilíndrica del reactor para lograr que el impulsor **E** pueda colocarse en el extremo distal de la Zona **B**. La Zona **B** tiene toberas de entrada **1** y **2** colocadas diametralmente opuestas entre sí en las paredes del reactor. Las toberas de entrada **1** y **2** introducen los reactivos en el reactor. La posición de las toberas de entrada **1** y **2** permite que los reactivos se introduzcan justo por encima del impulsor **E**, y permitir así la máxima turbulencia y mezclado. La zona de reacción **B** tiene deflectores verticales **9, 10, 11, 12** colocados por debajo de las toberas de entrada **1** y **2** en lados opuestos del reactor. Los deflectores verticales pueden tener una estructura alargada con longitud variable para cada deflector individual y preferentemente se fabrican de vidrio. Dos de cada uno de los deflectores verticales pueden unirse en las paredes opuestas del reactor. Como el impulsor **E** es un impulsor de tipo de flujo descendente, las partículas permanecen en forma suspendida, las partículas con mayor tamaño de partícula sedimentan en la zona de sedimentación **A**, mientras que las partículas más ligeras permanecen suspendidas. El

tamaño de partícula depende de la intensidad de la turbulencia que se crea por la acción del impulsor E.

Los deflectores verticales **9, 10, 11, 12** desempeñan una función importante en mejorar el mezclado dentro de la zona de reacción, y prevenir el retromezclado. El micro mezclado permite mejorar además el mezclado de los reactivos y asegura así la precipitación más rápida del producto final. El líquido en esta sección se fuerza en una dirección ascendente, mientras que el precipitado flota hacia la zona de sedimentación **A**. En conjunto, el impulsor **E** y los deflectores verticales **9, 10, 11 y 12** aseguran además que el tamaño de partícula del precipitado sea uniforme, lo que reduce así la necesidad de la molienda antes del tratamiento posterior del producto final.

La zona **C** es la zona de calma y está colocada por encima de la zona de reacción **B**. La zona **C** captura las partículas más ligeras precipitadas que escaparon que no se sedimentaron en la zona de sedimentación, para este propósito la zona **C** tiene tres deflectores horizontales colocados a intervalos regulares. El deflector horizontal **5** es un deflector de tipo descendente y está colocado en el extremo distal de la zona **C**, y tiene una abertura de flujo central que asegura que las partículas más pequeñas se muevan descendentemente hacia la Zona **A**. El deflector horizontal **5** está unido al cuerpo del reactor por medio del empaque **J1**. El deflector horizontal central **6** es un

deflector horizontal de tipo cónico y crea un espacio de flujo anular. El deflector horizontal **6** está soportado por una pluralidad de soportes colocados por debajo de dicho deflector. El deflector horizontal **7** está colocado
5 en el extremo proximal de la zona **C**, en donde, el deflector horizontal **7** es un deflector horizontal tipo descendente con una abertura de flujo central. El deflector horizontal **7** está unido al cuerpo del reactor por medio del empaque **J2**. Los deflectores horizontales **5**,
10 **6**, **7** pueden fabricarse de cualquier material no reactivo tal como el vidrio. La mezcla de reacción líquida que viaja en una dirección ascendente se fuerza a través de una trayectoria curvada formada debido a la colocación única de los deflectores horizontales; la trayectoria
15 curvada permite además que los restos de partículas más pequeñas de precipitado se muevan hacia abajo a la zona **A**. Además, una vez que la mezcla líquida se mueve hacia la zona de calma, no tiene lugar ninguna reacción, ya que el líquido es prácticamente del manganeso.

20 La zona **D** es la zona de sobreflujo, y forma el extremo proximal del reactor. La zona D tiene un diámetro más ancho comparada con las zonas centrales **B** y **C**. La zona más ancha ayuda a disminuir la velocidad de los reactivos en movimiento ascendente. Las partículas más
25 pequeñas que escaparon de los deflectores horizontales se sedimentarán en el fondo, y así aseguran la recuperación

casi total del precipitado. La zona **D** tiene la tobera de
sobreflujo **8** colocada en el lado de la pared del reactor.
La tobera de sobreflujo **8** deja escapar la mezcla de
reacción casi sin ningún precipitado. Al llegar a la zona
5 **D**, la velocidad de la mezcla de reacción se reduce
considerablemente, esto permite que las partículas
restantes sedimenten y se muevan hacia la zona **A**.

El reactor de recuperación en una de las
modalidades puede usarse para precipitar MnCO_3 . En esta
10 modalidad particular, el efluente puede contener efluente
industrial que contiene manganeso en su forma de sulfato
como MnSO_4 . El efluente se introduce en el reactor junto
con el reactivo Na_2CO_3 a través de las toberas **1** y **2**. Como
el reactor es un reactor de tipo continuo, la reacción
15 puede tener lugar en base continua y el volumen del
efluente añadido puede regularse a través de las toberas **1**
y **2**. Cuando los reactivos se introducen en el reactor, el
impulsor **E** comienza a agitar la mezcla de reactivo a una
velocidad deseada, y provoca que el MnCO_3 precipite y se
20 sedimente en la zona de sedimentación **A**. A través de las
acciones del impulsor **E**, el MnCO_3 obtenido tiene un tamaño
de partícula uniforme. La turbulencia puede regularse
mediante la regulación de la velocidad del impulsor para
obtener varios deflectores verticales de tamaños de
25 partícula **9**, **10**, **11**, **12** aseguran que no ocurra el
retromezclado. La cantidad de manganeso recuperado del

efluente fue aproximadamente 90 a 95 % y la pérdida de manganeso puede disminuir a aproximadamente 1 a 0,05 %.

La **Fig. 2** representa la densidad de tamaño de partícula de MnCO_3 , que se obtiene a diferente intensidad de turbulencia. Se encontró que a un velocidad específica (frecuencia) del impulsor E, el tamaño de partícula que se obtuvo fue diferente. En la Fig. 2, **D10** representa las velocidades a las que las partículas resultantes producidas eran de un tamaño tal que 10 % de las partículas pasaban a través de una malla de 3 μm (o son de menos de 3 μm), **D50** representa las velocidades a las que las partículas resultantes producidas eran de un tamaño tal que 50 % de las partículas pasaban a través de una malla de 30 μm (o son de menos de 30 μm), **D90** representa las velocidades a las que las partículas resultantes producidas eran de un tamaño tal que 90 % de las partículas pasaban a través de una malla de 300 μm (o son de menos de 300 μm). Igualmente, **D100** representa las velocidades a las que las partículas resultantes producidas eran de un tamaño tal que 100 % de las partículas pasaban a través del tamiz. En una modalidad, la velocidad del impulsor está en el intervalo entre 80 a 200 rpm, para adquirir un tamaño de partícula en el intervalo entre 120 μm a 200 μm .

Las paredes del reactor de recuperación pueden fabricarse de acero inoxidable o vidrio, o cualquier otro material no corrosivo. El reactor puede ser de varios

tamaños dependiendo del volumen del efluente generado. Además, las dimensiones de los deflectores verticales **9, 10, 11, 12** pueden variar de rectangulares a cuadradas.

En una modalidad de la presente invención, el reactor se usa para tratar el efluente con impureza de manganeso liberada de las unidades de fabricación de los compuestos de etilenobisditiocarbamatos (EBDC). Los compuestos de EBDC se seleccionan del grupo de mancozeb, maneb, metiram, milnebmancobre, amobam, asomate, azitiram, carbamorf, cufraneb, cuprobam, disulfiram ferbam metam, nabam, tecoram, tiram, urbacide, ziram dazomet, etem, polycarbamato, propineb, zineb y el manganeso recuperado se usa nuevamente en dichas unidades de fabricación.

Así, en otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso mejorado para la preparación de fungicidas EBDC, dicho proceso comprende:

(a) reaccionar la etilendiamina con disulfuro de carbono e hidróxido sódico para obtener la sal sódica del ácido etileno bis-tiocarbámico;

(b) reaccionar la sal sódica del ácido etileno bis-carbámico con sulfato de manganeso para obtener maneb y separar el maneb de la mezcla;

(c) someter el licor madre obtenido en la etapa (b) a un proceso de recuperación en un

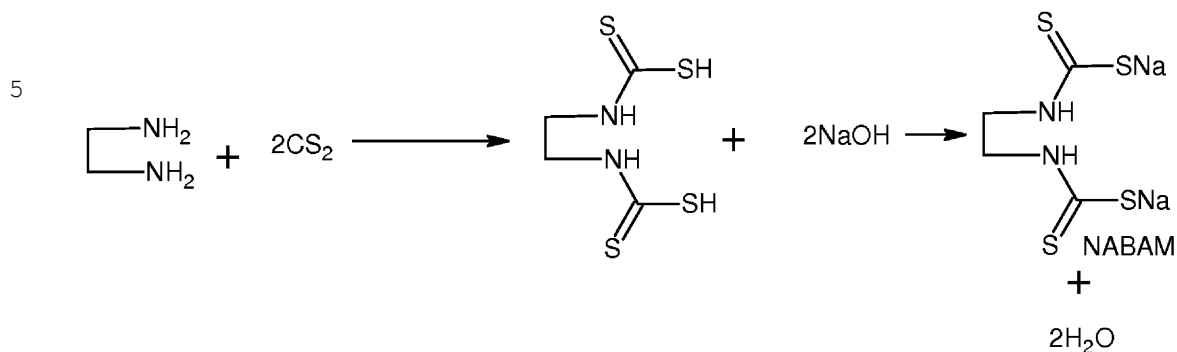
reactor de recuperación de manganeso, dicho proceso de recuperación comprende (a) proporcionar un reactor de recuperación vertical, dicho reactor de recuperación comprende al menos una zona de sedimentación, al menos una zona de reacción, al menos una zona de calma y al menos una zona de sobreflujo; (b) introducir una mezcla de efluente que comprende al menos manganeso como una impureza e introducir conjuntamente un reactivo alcalino junto con dicha mezcla de efluente en la zona de reacción del reactor provisto; (c) provocar que la mezcla de efluente y el reactivo alcalino introducidos se aceleren ascendentemente a través de la zona de reacción, la aceleración ascendente en dicha mezcla de efluente y reactivo alcalino se desencadena debido a la rotación de un impulsor provisto en la porción de fondo de la zona de reacción; (d) ajustar la rotación del impulsor a una frecuencia determinada de tal manera que precipiten las partículas de sal de manganeso de tamaño uniforme; (e) recoger las partículas precipitadas de la zona de sedimentación a través de la salida provista

en el extremo distal de dicha zona de sedimentación; (f) permitir que la mezcla del efluente libre de manganeso se mueva en una dirección ascendente a través de la zona de calma provista en la zona de sobreflujo; (g) extraer la mezcla de efluente resultante a través de una tobera de salida provista en dicha zona de sobreflujo y (h) convertir el carbonato de manganeso recuperado en sulfato de manganeso y reciclar el sulfato de manganeso en la etapa de reacción de la sal sódica del ácido etileno bis-carbámico con sulfato de manganeso para obtener maneb; y (d) reaccionar el maneb obtenido en la etapa (b) con sulfato de zinc para obtener un fungicida EBDC. (e) secar el fungicida EBDC obtenido en la etapa (d).

En una modalidad, el reactor de recuperación de la presente invención es particularmente adecuado para emplear en la recuperación de manganeso a partir de licor madre durante el proceso de producción de fungicidas EBDC, particularmente mancozeb.

En la primera etapa, NABAM, es decir, la sal sódica del ácido etileno bis-ditioicarbámico se prepara al

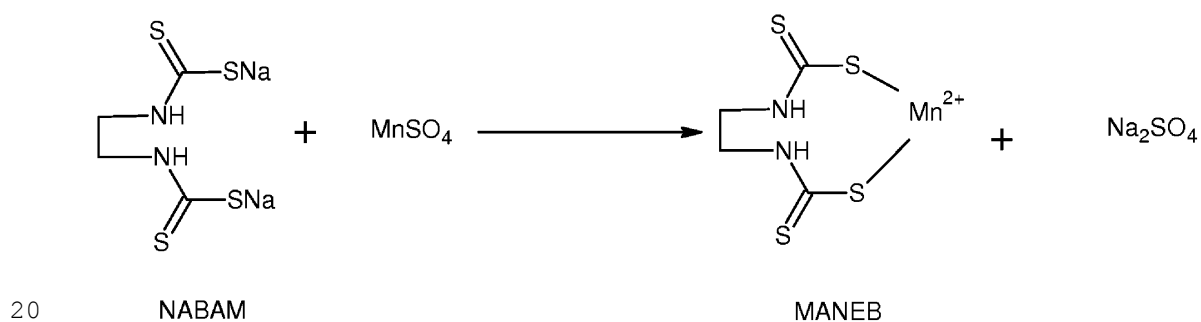
reaccionar etilendiamina (EDA) con disulfuro de carbono e hidróxido sódico.



10

En la segunda etapa, la sal sódica del ácido etileno bis-ditiotiocarbámico reacciona con sulfato de manganeso con agitación. Maneb se obtiene como cristales amarillos en forma de suspensión.

15

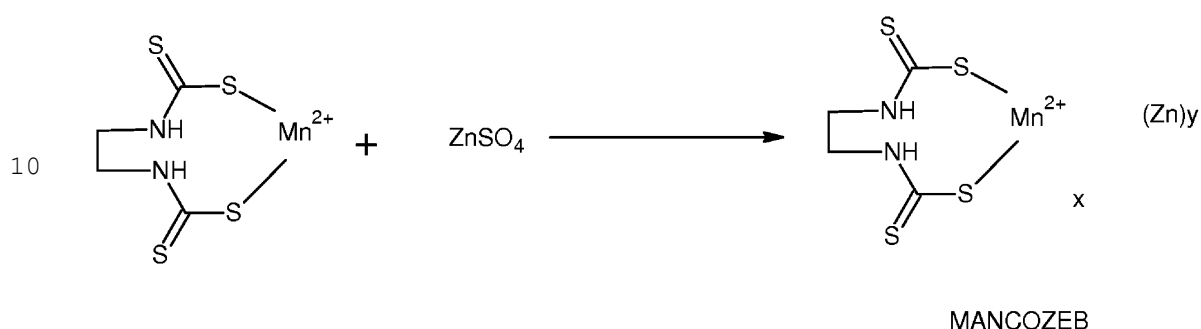


En esta etapa, durante la etapa de adición de MnSO_4 , el contenido en exceso de MnSO_4 en el reactor se verifica a intervalos regulares y se mantiene entre 0,5-0,9 %. Después que se completa la adición de MnSO_4 , el contenido en exceso de MnSO_4 debe mantenerse entre 0,6-

25

0,9 %. El exceso de manganeso en la mezcla de esta etapa de la reacción se recupera mediante el uso del método descrito anteriormente. El manganeso recuperado se recicla para la reacción posterior con NABAM.

5 En la tercera etapa, el maneb lavado reacciona con sulfato de zinc para formar mancozeb.



El producto mancozeb así obtenido se seca, el contenido de humedad se lleva hasta 10-12 % (secador por pulverización) y después hasta menos de 1 % (secador de vacío rotatorio).

Ejemplo 1

20 Un tipo de lecho fluido de cristizador de campana de borboteo en operación semi discontinua se usó para tratar el efluente que contiene aproximadamente 3000 ppm MnSO_4 , con 9 % de Na_2CO_3 . En lugar de barro, se obtuvieron gránulos de cristal de MnCO_3 . Se obtuvieron gránulos con un tamaño aproximado de $<250 \mu\text{m}$. El tamaño de partícula obtenido no fue uniforme. La extracción lateral

25

del reactor produjo aproximadamente 50 ppm de manganeso que se envió para su eliminación. El precipitado obtenido en el proceso no tuvo un tamaño de partícula uniforme.

Una reacción similar con 9 % de Na_2CO_3 y efluente que contenía 3000 ppm MnSO_4 se llevó al reactor de recuperación. Las partículas obtenidas estaban en la forma de un barro finamente disperso, con un tamaño de partícula uniforme. El sobreflujo del reactor se sometió a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo. El resultado obtenido mostró menos de 5 ppm de manganeso en el sobreflujo. El rendimiento de MnCO_3 obtenido fue entre 20 a 97 %. El tamaño de partícula obtenido fue 95 μm a la velocidad del impulsor de 150 rpm y no requirió la molienda para la reducción del tamaño de partícula.

Otras reacciones se llevaron a cabo mediante el uso de 9 % de Na_2CO_3 en el reactor de recuperación y se introdujeron volúmenes variables de efluente en el reactor y se registró el % de manganeso en la tobera de sobreflujo de la siguiente manera:

Volumen	Flujo del efluente	Concentración de Na_2CO_3	%Mn recuperado de la tobera de salida de la Zona D
(l/h)	(gm/h)	%	%
5,6 l/h	5864	9	0,0390
9,9 l/h	10042	9	0,2575
14,4 l/h	14713	9	0,027
21,4 l/h	22289	9	0,037

El sobreflujo del reactor se sometió a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo para determinar la cantidad de manganeso.

La **Fig. 3** es una comparación del tamaño de partícula de las partículas obtenidas a partir del cristalizador de lecho fluidizado después de la molienda y el tamaño de partícula de las partículas obtenidas de la Zona A del reactor de recuperación. En la Fig. 3 D (Ax10) denota el tamaño de partícula que puede pasar a través del tamiz o la fracción acumulativa de partículas que están por debajo de un cierto tamaño de partícula. Así, en la Fig. 3 el tamaño de partícula de las partículas obtenidas del reactor de recuperación están por debajo de 200 μm .

Ejemplo 2

15

Mediante el uso del proceso descrito anteriormente, se introdujo el efluente a un volumen de 100 litros/hora a través de la tobera **1** y se introdujo Na_2CO_3 20 % a través de la tobera **2**, y reaccionaron juntos a la velocidad del impulsor de 80 RPM. La densidad del tamaño de partícula en cada zona fue registrada de la siguiente manera:

Zonas	D10	D50	D90	D100	% de partículas de manganeso totales
Zona D	3,23	7,9	16,61	39,81	0,014
Zona C	3,13	7,84	17,37	45,71	0,035

Zona B	3,6	8,63	22,81	954,90	0,043
Zona B	0,796	4,797	13,3	79,43	0,080
Zona A	8,39	42,24	586,8	954,90	20-25 %

La Zona A tuvo hasta 90 % de densidad de tamaño de partícula.

La invención se describió anteriormente a modo de ilustración, y la modalidad específica descrita no pretende limitar la invención a las formas particulares descritas. Por ejemplo, las modalidades descritas en lo que antecede se dirigen a proporcionar una idea clara acerca de los modos preferidos, que incluyen el mejor modo, de hacer y usar la presente invención. Sin embargo, en modalidades alternativas, aquellos con experiencia en la materia pueden implementar la invención sin desviarse de la idea central de la invención. La invención por lo tanto cubre todas las modificaciones, equivalentes, y alternativas que caen dentro del espíritu y alcance de las siguientes reivindicaciones

REIVINDICACIONES

1. Un reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo para recuperar metales de efluentes, el reactor comprende:

a) una zona de sedimentación, que está en un extremo distal del reactor de recuperación, la zona de sedimentación comprende al menos una salida para recuperar el precipitado sedimentado;

b) una zona de reacción, que tiene al menos un impulsor conectado a un motor a través de al menos una barra de conexión;

c) una zona de calma que comprende una pluralidad de deflectores horizontales colocados en los extremos próximos, central y distal de la zona; y

d) una zona de sobreflujo, la zona de sobreflujo incluye al menos una tobera de salida.

2. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en la reivindicación 1, en donde la zona de reacción comprende además una pluralidad de toberas de entrada y una pluralidad de deflectores verticales.

3. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en

cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactor de recuperación tiene estructura tubular vertical con una circunferencia variable de manera que la circunferencia del extremo proximal que aloja dicha zona de sobreflujo es más ancha comparada con la zona de calma central y la zona de reacción.

4. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactor de recuperación tiene una estructura cónica invertida en el extremo distal que aloja la zona de sedimentación.

5. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la zona de sedimentación tiene una forma cónica invertida que se estrecha en el extremo distal y se abre en una salida de recuperación.

6. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el impulsor es un tipo de impulsor de flujo descendente con control de velocidad variable que puede operarse manualmente o automáticamente.

7. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que

comprende al menos una tobera provista para la introducción del efluente y al menos una tobera provista para la introducción del reactivo en la zona de reacción.

8. El reactor de recuperación sedimentador
5 mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la pluralidad de deflectores verticales se coloca en una posición entre las toberas de entrada y el impulsor de manera que al menos un deflector esté colocado en los extremos diametralmente
10 opuestos de las paredes del reactor.

9. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la zona de calma incluye al menos tres deflectores.

15 10. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el deflector horizontal en el extremo proximal de la zona de calma es un tipo descendente de deflector con una
20 abertura de flujo central.

11. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el deflector horizontal en el extremo distal de dicha
25 zona de calma es un tipo descendente de deflector con una abertura de flujo central.

12. El reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el deflector horizontal colocado en el centro es un
5 deflector tipo cónico con flujo anular.

13. Un proceso para la recuperación de manganeso mediante el uso del reactor de recuperación sedimentador mezclador de tipo continuo, el proceso comprende:

- a) introducir una mezcla de efluente que
10 comprende al menos manganeso como una de las impurezas e introducir conjuntamente un reactivo alcalino junto con la mezcla de efluente en la zona de reacción del reactor provisto;
- 15 b) provocar que la mezcla de efluente y el reactivo alcalino introducidos se aceleren ascendentemente a través de la zona de reacción que se desencadena debido a la rotación de un impulsor provisto en la
20 porción de fondo de la zona de reacción;
- c) ajustar la rotación del impulsor a una frecuencia predeterminada de tal manera que precipiten las partículas de sal de manganeso de tamaño uniforme;
- 25 d) recoger las partículas precipitadas de la zona de sedimentación a través de la salida

proporcionada en el extremo distal de la zona de sedimentación;

e) permitir que la mezcla del efluente libre de manganeso se mueva en una dirección ascendente a través de la zona de calma provista en la zona de sobreflujo; y

f) extraer la mezcla de efluente resultante a través de una tobera de salida provista en la zona de sobreflujo.

10 14. El proceso como se reivindica en la reivindicación 13, en donde el reactivo alcalino usado en la etapa (a) es Na_2CO_3 con una concentración de hasta 20 %.

15 15. El proceso como se reivindica en la reivindicación 13, en donde el tamaño de partícula del precipitado obtenido en la etapa (c) es de aproximadamente 50-90 μm .

20 16. El proceso como se reivindica en la reivindicación 13, en donde la velocidad del impulsor está en el intervalo entre 80 a 200 rpm, con mayor preferencia entre 120 rpm a aproximadamente 180 rpm.

17. Un proceso mejorado para la preparación de fungicidas EBDC, el proceso comprende:

25 (a) reaccionar la etilendiamina con disulfuro de carbono e hidróxido sódico para obtener la sal sódica del ácido etileno bis-tiocarbámico;

- (b) reaccionar la sal sódica del ácido etileno bis-carbámico con sulfato de manganeso para obtener maneb y separar el maneb de la mezcla;
- 5 (c) someter el licor madre obtenido en la etapa (b) a un proceso de recuperación como se reivindica en la reivindicación 13;
- (d) convertir el carbonato de manganeso recuperado en la etapa (c) en sulfato de manganeso y usar el sulfato de manganeso recuperado en la etapa de reacción (b) para obtener maneb; y
- 10 (e) reaccionar el maneb obtenido en la etapa (b) y etapa (d) con sulfato de zinc para obtener un fungicida EBDC.
- 15 (f) secar el fungicida EBDC obtenido en la etapa (e).

18. El proceso como se reivindica en la reivindicación 17, en donde el fungicida EBDC es mancozeb.

20

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención describe un reactor de recuperación con al menos una zona de sedimentación, una
5 zona de reacción, y una zona de sobreflujo y un proceso para recuperar manganeso del efluente industrial a través del tratamiento en el reactor de recuperación en donde, el manganeso recuperado tiene un tamaño de partícula uniforme.



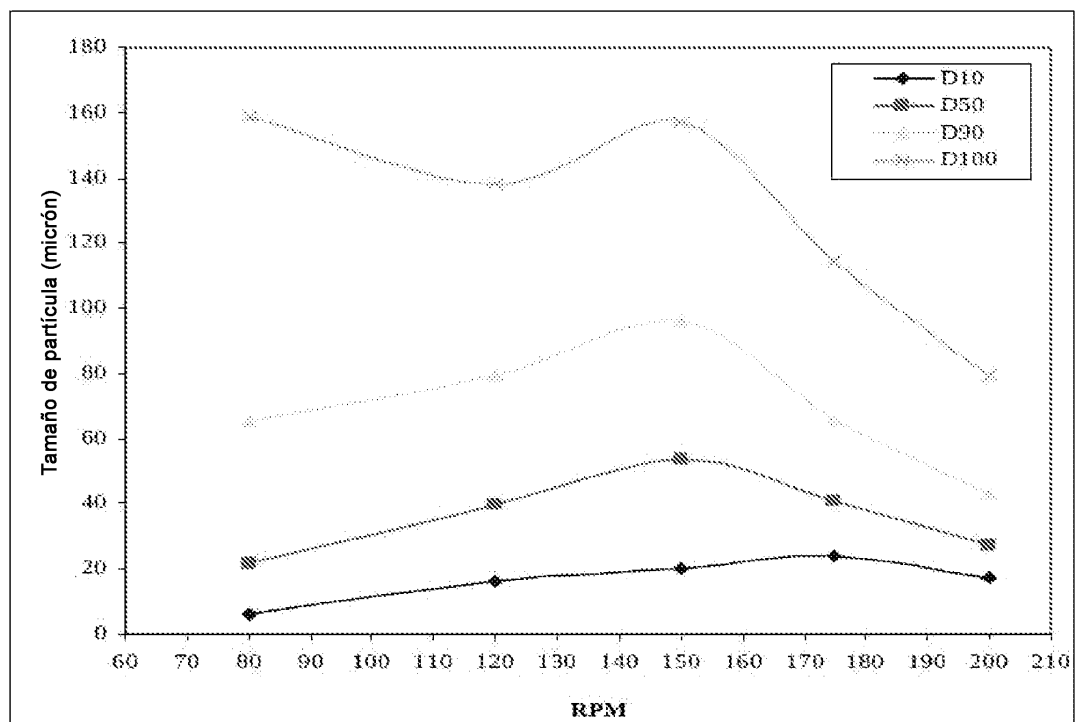


FIGURA 2

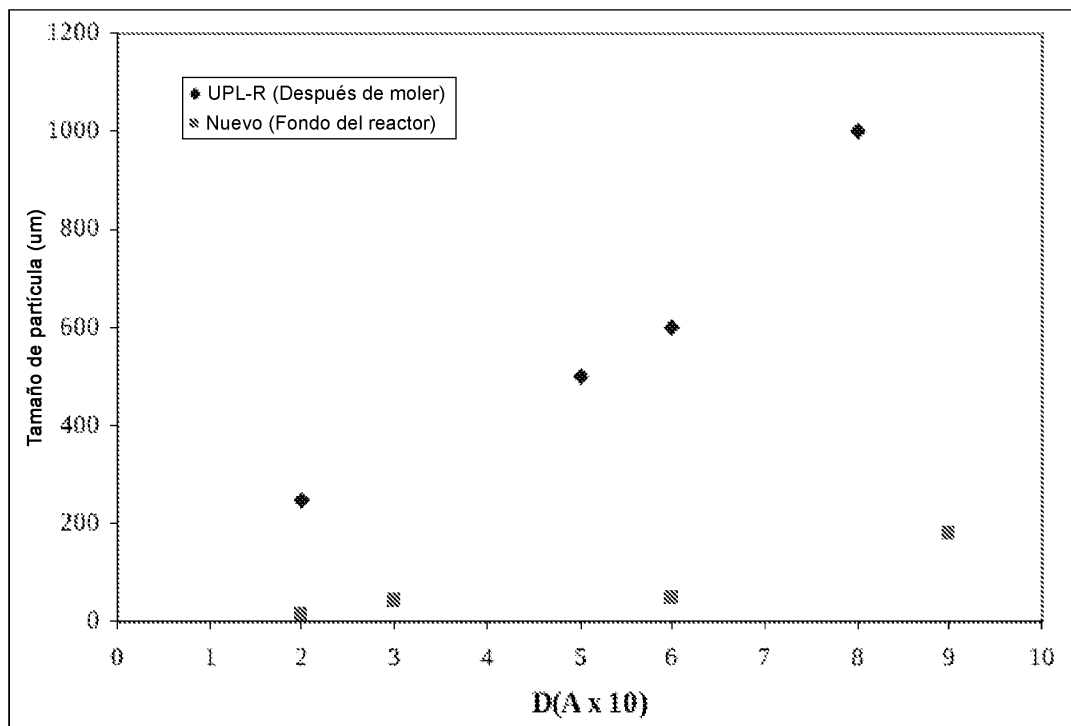


FIGURA 3

Traducción simple del inglés por Marlen Neira C. resolución 2117 de Ministerio Justicia de Colombia

SELLOS NOTARIALES EN PODER DE UPL LIMITED

PODER bilingüe inglés y español, suscrito en Mumbai el 13 de noviembre de 2013, con firma ilegible.

2 sellos redondos de Notario de India: G.S: Sonkar. Mumbai- ilegible

CERTIFICACIÓN NOTARIAL:

Bilingüe inglés y español

SELLO:

LEGALIZADO POR MI
G.S: Sonkar. (fdo) B.A. LL.B.
Notario GR Mumbai
(Gobierno de India)
14 de noviembre de 2013:

3 sellos redondos

Notario. Gobierno de India:
G.S: Sonkar. Gr Mumbai-
Maharashtra
Registro No. 10134 ilegible

;

Hay 4 estampillas de la India- ilegible

Es traducción conforme con copia en archivo de la traductora para confrontación. Bogotá, D.C. Noviembre 21, 2013

Marlen Neira C
MARLEN NEIRA CASTRO
Traductor e Intérprete Oficial
inglés - Español - Inglés
Resolución No. 2117 del 7 Oct 1987