

Warszawa, 20 stycznia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

C10g

13/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19169.

Kl. 12 o, 1/05.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób uszlachetniania materiałów zawierających węgiel.

Zgłoszono 14 lutego 1931 r.

Udzielono 6 października 1933 r.

Pierwszeństwo: 19 lutego 1930 r. dla zastr. 1, 2, 7; 30 października 1930 r. dla zastr. 3—6 (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki najrozmaitszych materiałów zawierających węgiel, zwłaszcza z zawartością siarki, wodorem lub gazami zawierającymi albo wydzielającymi wodór w wyższych temperaturach pod zwiększonym ciśnieniem w obecności katalizatorów, przyczem materiały wyjściowe redukuje się lub rozszczepia ewentualnie w kilku zabiegach celem przeprowadzania ich w cenne, najczęściej płynne produkty.

Wiadomo już, że gazy, pozostające po uwodornieniu, poddaje się przede wszystkim częściowemu rozprężaniu, przyczem uzyskany w ten sposób obfitujący w wodór gaz stosuje się do ponownego uwodorniania. Zaleca się przytem poddawać krążący

gaz uwodorniający przed odprowadzeniem go do naczynia, w którym zachodzi uwodornianie, płókanu dla uwolnienia go od siarkowodoru oraz węglowodorów.

Wynalazek niniejszy dotyczy znanego już procesu uwodorniania, w którym jako katalizator stosuje się siarkowodór łącznie ze związkami molibdenu, jak np. z kwasem molibdenowym i molibdenianami, oraz związkami wolframu, w rodzaju np. kwasu wolframowego lub wolframianów, przyczem ilość siarkowodoru utrzymuje się w granicach od 1 do 15%, najczęściej między 1 a 6% w stosunku do ilości uwodornianego materiału, np. oleju, smoły i t. d. Dokładne ilości siarkowodoru, niezbędne do otrzymania najkorzystniejszego rezultatu, określa

się za każdym razem w zależności od gatunku uwodornianego materiału wyjściowego, katalizatorów oraz warunków reakcji, np. temperatury i ciśnienia. Według wynalazku niniejszego gazy, uchodzące z naczynia do uwodorniania, zawraca się zpowrotem do procesu uwodorniania, bacząc, by zawartość siarkowodoru w krążących gazach uwodorniających utrzymywała się na odpowiedniej wysokości. Wynalazek nadaje się zwłaszcza do pracy sposobem ciągłym pod wysokimi ciśnieniami, najkorzystniej powyżej 100 atm.

Przy urzeczywistnianiu sposobu można postępować np. w ten sposób, że zawierający węgiel surowiec uwodornia się w obecności katalizatora, np. kwasu molibdenowego, pod ciśnieniem powyżej 100 atm w temperaturach wyższych wodorem, do którego uprzednio dodano siarkowodoru, przy czym produkty, uchodzące z naczynia roboczego poddaje się skraplaniu w drodze chłodzenia oraz częściowemu rozprężeniu. Otrzymuje się przytem ciecz oraz wielkie ilości gazu, składającego się głównie z wodoru i stosunkowo niewielkich ilości węglowodorów i siarkowodoru, których ilość zależy od doboru warunków rozprężania. Przy wysokim ciśnieniu rozprężania czyli małej różnicy pomiędzy ciśnieniem reakcji i ciśnieniem rozprężania, zawartość węglowodoru w otrzymywanym gazie będzie mniejsza niż w przypadku znaczniejszej różnicy pomiędzy ciśnieniem reakcji i ciśnieniem rozprężania. Również i temperatura, do jakiej ochładza się uchodzące produkty, wykazuje wpływ na stężenie siarkowodoru w krążącym gazie. Im wyższa jest ta temperatura, tem znaczniejsza jest zawartość siarkowodoru w gazie. Przy właściwym doborze warunków rozprężania można osiągnąć odpowiednie stężenie siarkowodoru w gazie odprowadzanym, doprowadzanym ponownie do komory reakcyjnej.

Produkty, uchodzące z procesu uwodorniania, można również rozdzielić, utrzymu-

jąc całkowicie lub częściowo ciśnienie robocze, na część ciekłą i część gazową, przy czem część gazową, składającą się przeważnie z wodoru, zawraca się ponownie do naczynia reakcyjnego wraz z odpowiednią ilością siarkowodoru.

Przy tego rodzaju sposobie pracy należy przewycięzać tylko nieznaczne różnice oporów w krążącym roztworze. Wystarczająco wskutek tego proste aparaty, które pozwalają stosować w razie potrzeby umiarkowane zwiększenia ciśnienia celem przywrócenia z łatwością ciśnienia, niezbędnego do reakcji.

Przy przeróbce materiałów, zawierających siarkę, wydających gazy odlotowe o znacznej zawartości siarkowodoru, postępuje się w ten sposób, że z gazowej części, składającej się przeważnie z wodoru, usuwa się, np. przez płókanie, tyle siarkowodoru, by zawartość siarkowodoru w wodrze, zawracanym napowrót do naczynia reakcyjnego, wraz z siarkowodorem, powstającym z siarki zawartej w materiale przetwarzanym, dawały w naczyniu reakcyjnym potrzebne stężenie siarkowodoru. Krążący strumień gazu można płókać pod ciśnieniem wodą, olejami, wodnemi zawiesinami wodorotlenku żelaza, wodorotlenku wapnia aż do odpowiedniego zmniejszenia zawartości siarkowodoru. Do pochłaniania siarkowodoru można z korzyścią stosować ubogie w siarkę oleje, które same mają podlegać uwodornianiu. Można również odciągnąć całkowicie lub częściowo siarkowodor z części gazów odlotowych, a przez dodatek gazu płókanego do gazu nieplókanego nastawić w stopniu pożądanym zawartość siarkowodoru w gazach, powracających do naczynia reakcyjnego.

W pewnych warunkach można w sposób prostszy osiągnąć najkorzystniejsze stężenie siarkowodoru w krążących gazach; a mianowicie, pewną ilość zawierających siarkowodor gazów odlotowych wypuszcza się przez zawór i zastępuje je odpowiednią ilo-

ścią wodoru. Wodór, względnie siarkowodór, z usuniętych gazów odlotowych można ponownie wyzyskać. Oba wymienione sposoby, to jest usuwanie części gazów uwodorniających i usuwanie pożądanej ilości siarkowodoru, można stosować łącznie.

We wszystkich przypadkach, gdy zawartość siarkowodoru w gazach odlotowych nie wystarcza do zapewnienia niezbędnego stężenia siarkowodoru w naczyniu reakcyjnym, należy do uwodornianych materiałów dodawać brakującą ilość siarkowodoru lub też siarki lub innych związków siarkowych, wydzielających siarkowodór, by w naczyniu reakcyjnym zapewnić pożądane stężenie siarkowodoru.

Siarkowodór dodaje się do krążącego strumienia gazu najkorzystniej dopiero po przeprowadzeniu gazu poprzez urządzenia tłoczące (pompy, sprężarki i tym podobne urządzenia), a więc bezpośrednio przed wprowadzeniem gazów do naczynia reakcyjnego. Potrzebny siarkowodór można wprowadzać również wraz ze świeżym wodorem. W pewnych warunkach zaleca się najprzód możliwie całkowicie usunąć siarkowodór przed przyrządami tłoczącymi, a następnie wprowadzić go w odpowiedniej ilości ponownie do obiegu poza nimi. Odmiana ta wykazuje tę zaletę, iż nie wymaga budowania urządzeń do przetłaczania z materiałów szczególnie odpornych na niszczące działanie siarkowodoru lub związków siarkowych, prowadzonych inną drogą.

Przy wykonywaniu wynalazku można mieszaninę gazów lub par, uchodzącą z naczynia do uwodorniania, przepuszczać przez odpowiednie urządzenie chłodnicze, a następnie wprowadzić np. do pierwszej płóczki wieżowej. W płóczce tej spływa z góry woda pod ciśnieniem, w przeciwnym kierunku do mieszaniny, dzięki czemu płóczka wieżowa pracuje jednocześnie jako chłodnica natryskowa. Spływającą mieszaninę, składającą się z wodnistej cieczy i oleistych skroplin, rozdziela się, przyczem warstwę

wodną, która zawiera w roztworze nieco siarczku amonu oraz główną ilość siarkowodoru, wprowadza się np. do przetłocznika pod ciśnieniem, panującym w naczyniu reakcyjnym. Przetłocznik tłoczy przy pomocy dostatecznie sprężonego wodoru wodną ciecz do drugiej płóczki wieżowej. Do płóczki tej wtłacza się od dołu przy pomocy pompy wirowej pod odpowiednim ciśnieniem roboczym krążący gaz, uprzednio, ewentualnie, praktycznie całkowicie uwolniony od siarkowodoru w płóczce zasilanej alkalicznymi cieczami. Proces ten można ułatwić np. przez ogrzewanie. Mieszaninę uwodorniającego gazu i siarkowodoru wprowadza się z drugiej płóczki wieżowej do naczynia do uwodorniania bez pośrednictwa jakiejkolwiek aparatury.

Jako źródło dodawanego siarkowodoru mogą służyć skropliny, otrzymywane przy skraplaniu par pod ciśnieniem. Siarkowodór można odzyskiwać w sposób znany w drodze obróbki cieczami przemylowymi i ponownego odpędzania go, np. w drodze ogrzewania.

Przy całkowitem rozprężeniu skroplin otrzymuje się bogaty w węglowodory gaz, tak zwaną frakcję metanową, zawierający siarkowodór, który można jeszcze wyzyskać do uzupełnienia ilości siarkowodoru w gazach, zawracanych do obiegu kołowego. W tym celu można gazy metanowe przemylować np. mlekiem wapiennym, a związany siarkowodór można następnie ponownie uwolnić pod ciśnieniem przy pomocy kwasów. Wodór przeznaczony do uwodorniania lub wodór dodatkowy przeprowadza się pod ciśnieniem reakcyjnym, najkorzystniej ogrzewając, przez ciecz, którą przemyluje się gazy metanowe, przyczem wodór ten nasycy się siarkowodorem. Gazy metanowe można również przemylować uwodornianym olejem, przez co do procesu wprowadza się takie ilości siarkowodoru, że tworzą one wraz z siarkowodorem, zawracanym do krążącego strumienia gazu do

naczynia reakcyjnego, najkorzystniejsze stężenie siarkowodoru w tem naczyniu. Wreszcie można również postępować w ten sposób, że siarkowódór odzyskuje się za pomocą przemylwania gazów metanowych w sposób zwykły, następnie przeprowadza w siarkę, którą dodaje się w takiej ilości do uwodornianego oleju, by ta zawartość siarki wraz z siarkowodorem, doprowadzanym do procesu uwodorniania razem z gazem uwodorniającym, zapewniała pożądane stężenie siarkowodoru w komorze reakcyjnej. W pewnych warunkach można z korzyścią poddawać częściowemu rozprężeniu ciekły produkt skraplania, przyczem ciśnienie, do którego się rozpręża, winno być tak dobrane, by otrzymywano przytem frakcję metanową o określonej i najkorzystniejszej zawartości siarkowodoru.

Przykład I. Smoła generatorowa z węgla kamiennego o ciężarze właściwym 0,972 i zawartości siarki 0,95% uwodornia się w temperaturze 480° pod ciśnieniem 200 atm w obecności katalizatora molibdenowego w ten sposób, że na każdy kilogram oleju zużywa się 1500 litrów uwodorniającego gazu. Uprzedniemi doświadczeniami ustalono, że uzyskuje się najlepszą wydajność benzyny w obecności naogół 2% siarkowodoru. Ponieważ surowiec zawiera już 0,95% siarki, należy przeto w wypadku niniejszym do reakcji doprowadzić jeszcze 1% siarkowodoru.

Dla wszczęcia reakcji do surowca dodaje się 1% siarki, uchodzące produkty reakcji chłodzi się do temperatury pokojowej i pozwala im rozprężyć się najprzód do 47 atmosfer. Uchodzi przytem na 1 kg surowca 1000 ÷ 1050 litrów gazu, zawierającego 90% wodoru, 7,5% węglowodoru i 0,7% siarkowodoru. Gaz spręża się ponownie do 200 atm i odprowadza do naczynia reakcyjnego. Jednocześnie do reakcji doprowadza się jeszcze 500 litrów świeżego wodoru.

Z gazem, uchodzącym przy rozprężaniu

do 47 atmosfer, doprowadza się do naczynia reakcyjnego za każdym razem 7 litrów siarkowodoru, czyli 1% tegoż na kilogram oleju, dzięki czemu wraz z zawartością siarki w oleju ustawicznie podtrzymuje się w naczyniu do uwodorniania najkorzystniejsze stężenie siarkowodoru, co łatwo stwierdzić po najkorzystniejszym zużyciu węglowodoru w ilości około 500 litrów na kilogram oleju, a również z otrzymywanych produktów.

Wytworzony produkt, uzyskiwany z pełną 100%-wą (na objętość) wydajnością, stanowi jasny olej o ciężarze właściwym 0,851, zawierającym 47% składników wrzących w 180° poniżej 1% fenolu, bez jakichkolwiek węglowodorów nienasyconych. Skoro pracuje się z czystym jedynie wodorem lub wymywa siarkowódór z gazu przed powrotnem wprowadzeniem go, osiąga się tylko 97% wydajności oleju z 40%-ami niskowrzących węglowodorów i 2 ÷ 3% fenolów. W tym wypadku zużywa się tylko 420 litrów wodoru. Pochłanianie wodoru jest znacznie mniejsze, niż przy pracy z odpowiednim stężeniem siarkowodoru. Odbija się to, oczywiście, na ilości i jakości produktu.

Przykład niniejszy wykazuje, że w myśl wynalazku najkorzystniejsze stężenie siarkowodoru w naczyniu reakcyjnym można zachować przy właściwym doborze ciśnienia rozprężania odprowadzanego gazu, przyczem niniejsza metoda pracy posiada tę zaletę, że dodaje się jedynie zużyty wodór.

Przykład II. Uwodornianie oleju smołowego z węgla brunatnego o zawartości 2,3% siarki.

Próby przedwstępne wykazały, że przy uwodornianiu wodorem pod ciśnieniem 200 atm i w temperaturze 450° ÷ 480°C z zastosowaniem w charakterze katalizatora kwasu molibdenowego na kawałkach czerwonego bauksytu konieczna jest obecność ogółem 3,5% siarki w stosunku do ilości oleju smołowego, by osiągnąć najkorzyst-

niejszą wydajność produktów uwodorniania, a zwłaszcza benzyny wrzącej do 180°. Olej uwodorniano następnie sposobem ciągłym najprzód tak, że dodawano doń niezbędną domieszkę w ilości 1,2% siarki. Przy zużyciu 1800 litrów uwodorniającego gazu (90 ÷ 92%-wego wodoru) na kilogram oleju otrzymuje się po ochłodzeniu produktu reakcji pod ciśnieniem reakcyjnym (200 atmosfer) 1100 litrów gazów odlotowych, które po częściowem usunięciu gazowych węglowodorów składają się z 80 ÷ 90-owego wodoru oraz zawierają na litr 16 mg siarkowodoru, co odpowiada 15 mg siarki. Z tego źródła otrzymuje się tedy
$$\frac{15 \cdot 1100 \cdot 100}{1000 \cdot 1000} = 1,65\% \text{ siarki, podczas}$$
 gdy do uzyskania najkorzystniejszej zawartości siarki trzeba było dodać do oleju tylko 1,2%. Stosownie do tego rurę doprowadzającą gaz doprowadza się do płóczki zasilanej, zraszanej tak małą ilością mleka wapiennego, że może ono związać zaledwie $\frac{1}{4}$ część siarkowodoru, zawartego w gazach odlotowych. Reszta powraca do naczynia reakcyjnego. W ten sposób można pracować w warunkach najkorzystniejszych bez użycia obcej siarki, wyzyskując jedynie siarkowodór z gazów odlotowych. Pomieważ oddzielanie gazu oraz płókanie mlekiem wapiennym odbywa się pod ciśnieniem roboczym, do tłoczenia gazów zpowrotem wystarcza pompa wirowa o budowie prostej, która tłoczy gaz o przeciętnej zawartości 12 mg siarkowodoru. Do reakcji na kilogram oleju doprowadza się, ściśle 700 litrów świeżego wodoru. W tych warunkach otrzymuje się olej, wrzący do 300° i zawierający 67% benzyny, wrzącej do 180°. W wypadku pracy bez powrotnego odprowadzania siarkowodoru z gazów odlotowych, a więc skoro np. do naczynia reakcyjnego wprowadza się tylko świeży wodór, otrzymuje się olej, zawierający tylko 50% węglowodorów, wrzących do 180°. Skoro natomiast gazy odlotowe o zawartości 16 mg

siarkowodoru wprowadzać zpowrotem do procesu, wówczas zawartość siarkowodoru w krążącym gazie znacznie wzrasta. Zawartość siarkowodoru szybko wzrasta do stężenia, które zakłóca bieg procesu skutkiem ujemnego wpływu, wywieranego na oleje smarne, szczeliwo oraz urządzenia do regulowania pompy wirowej. Jednocześnie zmniejsza się wydajność oleju, a zawartość niskowrzących węglowodorów w oleju tym spada z 55 do 30 ÷ 35%.

Można postępować również w ten sposób, że gaz odlotowy o zawartości 16 mg siarkowodoru na litr płóczy się wodą pod ciśnieniem reakcyjnym, przyczem woda wymywa 85% zawartości siarkowodoru. Następnie gaz przeprowadza się przez płóczkę, zasilaną mlekiem wapiennym, które usuwa siarkowodór aż do paru dziesiątych miligrama pozostałości. Gaz oczyszczony w ten sposób spręża się przy pomocy urządzenia o dowolnej budowie do ciśnienia, które umożliwia wprowadzenie go napowrót do naczynia reakcyjnego. Urządzenie tego rodzaju nie potrzebuje posiadać części odpornych na działanie siarkowodoru. Do wodoru po przejściu przez urządzenia tłoczne dodaje się niezbędny siarkowodór w zraszającej wieży, przyczem wodę, zawierającą siarkowodór, doprowadza się równomiernym strumieniem od góry przy pomocy przetłocznika, podczas gdy wodór płynie w przeciwnym kierunku od dołu. Usuwanie siarkowodoru ułatwiają odpowiednie urządzenia grzejne. Przez ustalenie temperatury na dnie wieży na mniej więcej 60° można z łatwością dodawać do powracającego do naczynia reakcyjnego gazu niezbędną ilość siarkowodoru, wynoszącą około 13 miligramów na litr. Urządzenie, działające w ten sposób, usuwa całkowicie trudności, związane zazwyczaj z przetłaczaniem pod wysokim ciśnieniem gazów odlotowych o dużej zawartości siarkowodoru. Z tego względu nadaje się ono doskonale do procesów ciągłych.

Przykład III. Uwodornianie oleju kreozotowego ze smoły z węgla kamiennego.

Cisnienie, temperatura i katalizatory są takie same, jak w przykładzie II. Najkorzystniejsze wydajności otrzymuje się w obecności ogółem 2% siarki w stosunku do ilości użytego oleju. Próba, wykonana w sposób ciągły, w której na kilogram oleju stosuje się 12 g siarki, wykazuje, że w tym przypadku przy oddzielaniu gazów odlotowych od ciekłych produktów po ochłodzeniu pod ciśnieniem reakcyjnym otrzymuje się gaz odlotowy o zawartości tylko 5,3 mg siarkowodoru na litr, przyczem wydajność tego gazu na kilogram oleju wynosi 100 litrów. W ten sposób można regenerować tylko 0,5% siarki, podczas gdy do pokrycia różnicy pomiędzy naturalną zawartością siarki w surowcu a ilością niezbędną do uwodorniania potrzeba było 1,2%. Innym źródłem siarki jest tak zwany metanowy gaz odlotowy, otrzymywany przy rozprężaniu do ciśnienia atmosferycznego ciekłych skroplin. Gaz ten daje na kilogram oleju około 14 gramów siarki w postaci siarkowodoru, który usuwa się z gazu w płótcze, zasilanej wodą amonjakalną. Około 50% cieczy z płóczki pompuje się do tak zwanego mieszadła reakcyjnego, do którego jednocześnie doprowadza się niezbędną do rozkładu ilość kwasu siarkowego. W procesie mieszania zachodzi jednocześnie rozpylanie cieczy, przyczem przepuszcza się świeży wodór w ilościach 800 litrów na kilogram oleju pod ciśnieniem reakcyjnym, dzięki czemu wywiązany siarkowódor zasila przepływający wodór. Gaz odlotowy o zawartości 5 gramów siarkowodoru na kilogram oleju oraz świeży gaz o zawartości $7 \div 8$ gramów siarkowodoru na kilogram oleju mogą z łatwością utworzyć najkorzystniejszą dla reakcji ilość siarki, niezbędną w procesie ciągłym. W tych warunkach na litr oleju smołowego otrzymuje się jeden litr produktu uwodorniania. Ten ostatni przemywa się jeden raz wodą z roz-

tworem sody celem usunięcia małych ilości rozpuszczonego w nim siarkowodoru; przy destylacji otrzymuje się 60% benzyny wrzącej do 180° , która nie wymaga już dalszego rafinowania. Skoro do reakcji wprowadza się tylko świeży wodór, lub też gdy nawracany wodorowy gaz odlotowy zawiera niedostateczną ilość siarki, wówczas otrzymuje się tylko 95% objętościowych wydajności o zawartości benzyny 55%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uszlachetniania materiałów, zawierających węgiel, zwłaszcza materiałów zawierających również siarkę, w drodze obróbki wodorem w wyższych temperaturach i pod wysokimi ciśnieniami, najkorzystniej powyżej 100 atmosfer, w obecności katalizatorów molibdenowych lub wolframowych oraz odpowiedniej ilości siarkowodoru, w której produkty, opuszczające naczynie do uwodorniania, zostają po ochłodzeniu podzielone na część płynną i część gazową, przyczem część gazową odprowadza się w obiegu kołowym do naczynia reakcyjnego, znamienny tem, że niezbędne stężenie siarkowodoru w naczyniu uwodorniającem utrzymuje się zapomocą regulowania ilości siarkowodoru w gazie powracającym w obiegu kołowym do komory reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zawartość siarkowodoru w krążącym gazie uwodorniającym, otrzymywanym przy podziale produktów reakcji na gaz i ciecz znanem rozprężaniem, reguluje się przez mniejsze lub większe rozprężenie, przyczem dla osiągnięcia większej zawartości siarkowodoru stosuje się silniejsze rozprężenie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w przypadku oddzielania gazów od cieczy bez rozprężania zawartość siarkowodoru w gazie krążącym reguluje się przez odciąganie siarkowodoru z przyrzą-

du przesyłowego zapomocą dowolnych znanych metod fizycznych lub chemicznych, np. wymywania wodą pod dowolnem ciśnieniem, wymywania ługiem lub innemi cieczami alkalicznemi lub zawiesinami w rodzaju mleka wapiennego lub zawiesin wodorotlenku żelaza, albo też zapomocą pochłaniania przez materjały w rodzaju aktywnego węgla, żelu-krzemowego i t. d.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że w przypadku oddzielania gazów od cieczy bez rozprężania zawartość siarkowodoru w gazie krążącym reguluje się zapomocą doprowadzania siarkowodoru poza przyrządem przesyłowym.

5. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że w przypadku oddzielania gazów od cieczy bez rozprężania zawartość siarkowodoru w gazie krążącym reguluje się zapomocą całkowitego lub prawie całkowitego odciągnięcia siarkowodoru z gazu

przed przejściem przez przyrząd przesyłowy i doprowadzenia siarkowodoru po przejściu gazu przez ten przyrząd.

6. Sposób według zastrz. 1, 4 i 5, znamien-ny tem, że w charakterze źródła siarkowodoru stosuje się skropliny oleiste i wodne, uzyskiwane przy skraplaniu pod ciśnieniem roboczem.

7. Sposób według zastrz. 1, 4 i 5, znamien-ny tem, że w charakterze źródła do siarkowodoru stosuje się frakcje metanowe, uzyskiwane w drodze rozprężania skroplin, otrzymywanych pod ciśnieniem roboczem.

Deutsche Gold- und
Silber - Scheideanstalt
vormals Roessler.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.