



УДК 66.048.62

СРАВНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕЙСТВИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ МЕТАНОЛ-ТЕТРАГИДРОФУРАН-АЦЕТОНИТРИЛ

COMPARISON OF THE SELECTIVE ACTION OF EXTRACTIVE AGENTS AT THE SEPARATION OF METHANOL-TETRAHYDROFURAN-ACETONITRILE MIXTURE

Новрузова Альбина Назимовна

студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза, РТУ МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
albina.novruzova2018@yandex.ru

Раева Валентина Михайловна

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза, РТУ МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
raevalentina1@gmail.com

Аннотация. По результатам моделирования равновесий жидкость – пар многокомпонентных систем при 101.32 кПа проведена оценка селективного действия экстрактивных агентов для разделения смеси растворителей химико-фармацевтических производств; определены статические параметры колонн экстрактивной ректификации с тестируемыми агентами, обеспечивающими различные результаты разделения.

Ключевые слова: азеотропная система, относительная летучесть, селективный агент, экстрактивная ректификация.

Novruzova Albina Nazimovna

Student of the Department Chemistry and Technology of Based Organic Synthesis, RTU MIREA – Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov
albina.novruzova2018@yandex.ru

Raeva Valentina Mikhailovna

Candidate of chemical sciences, associate professor, Associate professor of the Department Chemistry and Technology of Based Organic Synthesis, RTU MIREA – Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov
raevalentina1@gmail.com

Annotation. Simulation of vapor-liquid equilibria of multicomponent systems is carried out; the selective action of extractive agents for the separation of a solvents mixture in pharmaceutical industries was evaluated; static parameters of the extractive distillation column with tested agents providing different separation results were determined.

Keywords: azeotropic system, relative volatility, selective agent, extractive distillation.

Экстрактивная ректификация (ЭР) является одним из эффективных методов разделения азеотропных смесей в технологиях органических веществ [1–4]. Задачи разделения многокомпонентных смесей растворителей, относящихся к различным классам органических веществ, актуальны, в том числе, для химико-фармацевтических производств [5–7].

Выбор экстрактивных агентов (ЭА) для разделения бинарных смесей может проводиться с использованием разных методов. При формировании множества тестируемых в качестве ЭА веществ, как правило, учитываются эмпирические рекомендации и стандартные требования. Среди последних принципиальными являются требования физико-химического характера: ЭА должен избирательно увеличивать относительные летучести разделяемых компонентов, не должен образовывать с ними азеотропы, должен иметь наибольшие температуры кипения и энтальпии парообразования и др. [1, 3, 8].

Задача выбора селективных веществ для разделения трехкомпонентных систем, содержащих несколько азеотропов, является более сложной задачей: необходимо оценивать влияние вводимых ЭА на относительные летучести веществ, входящих в состав нескольких азеотропов; сложно подобрать ЭА, оказывающий качественно одинаковое селективное действие в отношении компонентов всех азеотропных пар [9–11].

При наличии в системе двух бинарных азеотропов целесообразно подбирать агент, добавление которого к разделяемой смеси избирательно (селективно) повышает относительную летучесть компонента, входящего в состав обоих азеотропов [12–15]. В отличие от бинарных систем, температура кипения компонента, выделяемого в дистиллате колонны ЭР, не является значимым фактором. Обычно энергозатраты на разделение (нагрузка кипятильника колонны ЭР) бинарной смеси выше при выделении из смеси компонента с большей температурой кипения. Например, при ЭР смеси ацетон – метанол с хлорбензолом в качестве ЭА, в дистиллате концентрируется метанол (337.85 К), температура кипения которого выше, чем у ацетона (329.15 К). При использовании высоко кипящих органических растворителей (ДМСО, этиленгликоль, вода или моноэтаноламин) в колонне ЭР возможно выделение в дистиллате ацетона с меньшими энергозатратами [16, 17].



Целью настоящего исследования является подбор селективных агентов для ЭР смеси метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) – ацетонитрил (АЦН), компоненты которых входят в состав смесей растворителей химико-фармацевтических производств.

Метод исследования – вычислительный эксперимент на платформе программно-ориентированного комплекса Aspen Plus® V.10.0.

Для тестирования выбраны высоко кипящие органические растворители, соответствующие комплексу стандартных физико-химических требований [1, 3, 8]. Они имеют наибольшие молярные энтальпии парообразования H_v при нормальных температурах кипения T_b (табл. 1), не образуют азеотропы с М, ТГФ и АЦН, химически инертны в условиях ректификационного разделения.

Таблица 1 – Свойства веществ

Вещество	Обозначение	Мм, г/моль	T_b , К	H_v , кДж/моль
Метанол	М	32.04	337.85	35.26
Тetraгидрофуран	ТГФ	72.11	339.12	29.85
Ацетонитрил	АЦН	41.05	354.81	31.07
Валеронитрил	ВН	83.13	414.71	37.90
N-Метил-2-пирролидон	N-МП	78.13	464.00	44.55
N,N-Диметилсульфоксид	ДМСО	99.13	477.42	44.65

Для расчетов фазовых равновесий использовали модель NRTL (Non-Random Two-Liquid), которая рекомендуется для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах [18]. Коэффициенты активности компонентов γ_i (1) в модели рассчитываются через параметры бинарного взаимодействия (2):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k^N x_k G_{ki}} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N x_k G_{kj}} \right), \quad (1)$$

где x – состав жидкой фазы, мол. д.; N – число компонентов в системе; i, j, k – индексы компонентов.

$$G_{ij} = \exp(-c \tau_{ij}), \quad G_{ji} = \exp(-c \tau_{ji}), \quad \tau_{ij} = b_{ij}/T, \quad \tau_{ji} = b_{ji}/T. \quad (2)$$

Для учета неидеального поведения паровой фазы применяли уравнение состояния Редлиха–Квонга [18, 19].

Параметры модели NRTL (табл. 2) обеспечивают хорошее описание массивов экспериментальных данных фазового равновесия жидкость – пар бинарных систем при 101.32 кПа: не более 3 отн. % для равновесных составов паровой фазы y (мол. д.) и температуры T (К). Дополнительно проведено сравнение экспериментальных и расчетных параметров бинарных азеотропов при атмосферном давлении (табл. 3).

На рисунке 1 приведена диаграмма хода дистилляционных линий и положение сепаратрис трехкомпонентной системы М – АЦН – ТГФ при разных значениях давления. Все бинарные азеотропы гомогенные, $\min T$ (изобарические условия фазового равновесия).

Таблица 2 – Параметры модели NRTL [19]

Система i-j	b_{ij}	b_{ji}	Система i-j	b_{ij}	b_{ji}
М – ТГФ	63.1051	224.151	М – ВН*	223.967	131.846
М – АЦН	195.033	132.433	ТГФ – ВН*	121.69	-96.5497
ТГФ – АЦН	58.7341	145.02	АЦН – ВН*	257.645	-103.661
М – ДМСО	30.5966	-331.156	М – N-МП*	-430.461	597.397
ТГФ – ДМСО	347.549	74.9371	ТГФ – N-МП*	232.705	-69.8253
АЦН – ДМСО*	-233.61	276.751	АЦН – N-МП*	-355.116	463.529

Примечания: параметр $c = 0.3$ для всех наборов; * расчет по уравнению UNIFAC.

Таблица 3 – Азеотропные данные при давлении 101.32 кПа

Бинарный азеотроп	Состав x , мол.д.		Ошибки		Температура T , К		Ошибки	
	эксп.	расч.	мол.д.	%	эксп.	расч.	К	%
М – ТГФ	0.487	0.490	0.003	0.616	332.50	332.84	0.34	0.102
М – АЦН	0.817	0.805	0.012	1.469	336.58	336.74	0.16	0.047
ТГФ – АЦН	0.916	0.909	0.007	0.764	338.69	338.88	0.19	0.056

Примечание: x – содержание компонента, указанного в названии первым.

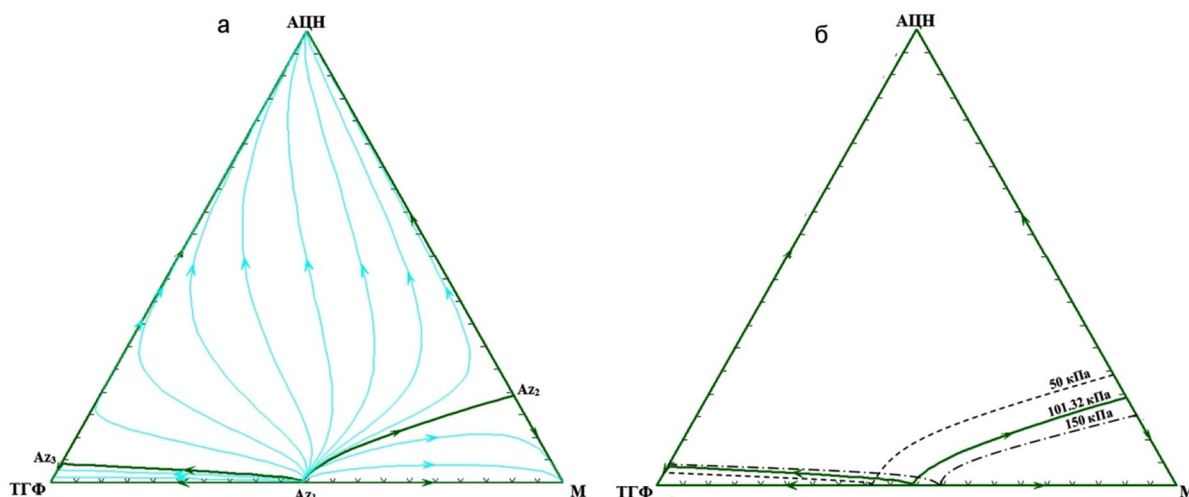


Рисунок 1 – Система М – АЦН – ТГФ при 101.32 кПа:

а – ход дистилляционных линий; б – влияние давления на положение азеотропов (Az) и сепаратрис

Поскольку при варьировании давления в трехкомпонентной системе не уменьшается количество азеотропов, а изменение положения сепаратрис в концентрационном треугольнике не является существенным (рис. 1б), то использование схем с варьированием давления для разделения трехкомпонентных смесей М – АЦН – ТГФ нецелесообразно. В таких случаях эффективным методом разделения может быть ЭР [1].

Для оценки и сравнения селективного действия ЭА в случае бинарных смесей применяются различные подходы [3, 8, 17]. Выбор агентов для разделения трехкомпонентных систем, содержащих несколько азеотропов, является более трудоемкой процедурой, т.к. требуется анализировать ряды относительной летучести разделяемых веществ в присутствии разных количеств ЭА [1, 9, 11].

В системе М – ТГФ – АЦН все вещества образуют бинарные азеотропы (рис. 1а). Влияние ЭА на относительные летучести компонентов может быть различно, поэтому выбор ЭА для исходной трехкомпонентной смеси определяет не только результат разделения в первой колонне ЭР, но и структуру полной схемы разделения (выделение всех растворителей заданного качества).

По расчетным данным равновесия жидкость – пар четырехкомпонентных смесей М – ТГФ – АЦН – ЭА определены значения относительной летучести $\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}$ (3) компонентов азеотропной пары $i - j$ в присутствии разных количеств агентов $F_{\text{ЭА}}$.

$$\alpha_{ij}^{\text{ЭА}} = \frac{y_i \cdot x_j}{y_j \cdot x_i} \tag{3}$$

Расчеты проводили для 100 кмоль/ч смеси М – ТГФ – АЦН эквимольярного состава при 101.32 кПа. Зависимости $\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}$ от количества вводимых агентов приведены на рисунке 2.

В присутствии ДМСО увеличивается летучесть ТГФ относительно М и воды (рис. 2а), т.е. при ЭР можно ожидать концентрирование ТГФ в дистиллате колонны ЭР. Введение N-МП не обеспечивает селективное увеличение относительной летучести одного из веществ (рис. 2б), следовательно, результатом ЭР будет отделение смеси М – ТГФ. При ЭР с валеронитрилом прогнозируется выделение в колонны метанола (рис. 2в).

Для подтверждения результатов прогноза селективного действия ЭА необходимо провести расчеты колонны ЭР. При выборе расхода ЭА были учтены инверсии относительной летучести веществ: $\alpha_{\text{ТГФ/М}} = \alpha_{\text{М/АЦН}}$ при 37.5 кмоль/ч ДМСО (рис. 2а) и $\alpha_{\text{М/ТГФ}} = \alpha_{\text{ТГФ/АЦН}}$ при 36 кмоль/ч ВН (рис. 2в). После реализации инверсии относительных летучестей возможно выделение целевого компонента (ТГФ в случае ДМСО, М в случае ВН) при любом расходе ЭА.

Расчеты ЭР проводили при 101.32 кПа для $F = 100$ кмоль/ч эквимольярной смеси М – ТГФ – АЦН (0.333; 0.333; 0.334 мол. д.) при одинаковом количестве агента $F_{\text{ЭА}} = 200$ кмоль/ч агентов.

Результаты представлены в таблице 4. Обозначение потоков колонны ЭР: F – смесь, подаваемая на разделение, D – дистиллат, W – куб. Уровни ввода жидких потоков: $N_F, N_{\text{ЭА}}$. В расчетах колонны ЭР фиксированной эффективности 31 теоретическая тарелка (т.т.) оценивали влияние на результаты разделения следующих параметров: уровни ввода разделяемой смеси (N_F) и разделяющего агента ($N_{\text{ЭА}}$), флегмовое число (R). При определении статических параметров колонн использовали стандартные методики расчета.

При фиксированном расходе агентов $F_{\text{ЭА}} : F = 2 : 1$ в колонне ЭР (31 т.т.) достигается прогнозируемый результат разделения со всеми ЭА. При введении ДМСО выделен практически чистый ТГФ;

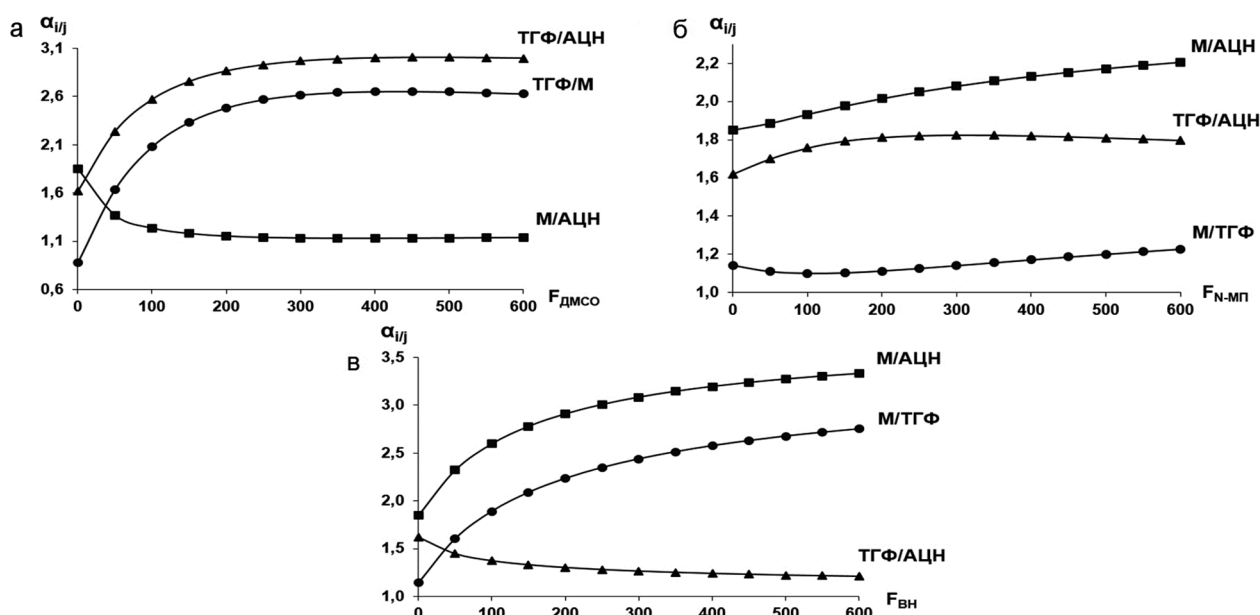


Рисунок 2 – Зависимость относительной летучести компонентов от количества вводимого экстрактивного агента при 101.32 кПа в смесях: М – ТГФ – АЦН – ЭА: а – ДМСО; б – N-МП; в – ВН

при введении ВН дистиллат содержит примесями АЦН и агента, в случае N-МП в дистиллате колонны ЭР концентрируется смесь М и ТГФ с незначительными примесями АЦН. Энергозатраты на ректификационное разделение (Q) выше при использовании N-МП.

Таблица 4 – Сравнение результатов расчета колонны экстрактивной ректификации смеси М – ТГФ – АЦН при 101.32 кПа при количестве вводимых агентов 200 кмоль/ч

Экстрактивный агент		ДМСО	N-МП	ВН
N; N _{ЭА} /N _Ф		31; 4/19	31; 3/24	31; 5/23
R		0.85	2.5	2.6
Поток дистиллата: T, K		339.1	333.0	337.5
Количество D, кмоль/ч		33.3	66.6	33.3
T, K		339.1	333.0	337.5
Состав, мол.д.	X _М	0.0001	0.4979	0.9910
	X _{ТГФ}	0.9998	0.4951	0.0076
	X _{АЦН}	0	0.0070	0
	X _{ЭА}	0.0001	0	0.0014
Кубовый поток: T, K		392.9	420.7	378.9
Количество	W, кмоль/ч	266.7	233.4	266.7
	X _М	0.1236	0.0006	0.0011
	X _{ТГФ}	0.0038	0.0057	0.1264
	X _{АЦН}	0.1236	0.1390	0.1236
	X _{ЭА}	0.7490	0.8547	0.7489
Энергозатраты Q, МВт		1.23	3.26	1.57

Примечание: температура ввода ЭА – 313 К.

Дальнейшие расчеты позволили определить статические параметры колонн ЭР и расходы агентов, обеспечивающие выделение органических продуктов товарного качества: тетрагидрофурана (ТУ 2631-125-44493179-08 «Тetraгидрофуран стабилизированный» 0,005 масс. % гидрохинона), метанола (ГОСТ 6995-77 «Метанол – яд. Технические условия»), содержание основного вещества не менее 99.0 масс. %). Итоговые результаты получены с использованием модуля Sensitivity Analysis (Aspen Plus@ V.10.0) при дополнительной оптимизации температуры и количества вводимых экстрактивных агентов (табл. 5).

По результатам расчетного эксперимента предложены альтернативные экстрактивные агенты для разделения смеси метанол – тетрагидрофуран – ацетонитрил, проявляющие различное избирательное влияние на относительные летучести разделяемых веществ. Выбор итогового варианта разделения будет сделан после расчетов ректификационного разделения и сравнения суммарных энергозатрат схем экстрактивной ректификации разной структуры.



Таблица 5 – Итоговые результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси М – ТГФ – АЦН при 101.32 кПа

Экстрактивный агент		ДМСО	ВН
Расход ЭА, кмоль/ч		150	250
N; N _{ЭА} /N _F		32; 5/17	31; 8/24
R		1.91	1.62
Поток дистиллата Т, К		338.9	337.6
Количество D, кмоль/ч		33.3	33.3
Состав, мол.д.	X _M	0.0043	0.9957**
	X _{ТГФ}	0.9954*	0.0042
	X _{АЦН}	0.0003	0
	X _{ЭА}	0	0.0001
Кубовый поток Т, К		386.8	383.9
Количество W, кмоль/ч		216.7	316.7
Состав, мол. д.	X _M	0.1530	0.0004
	X _{ТГФ}	0.0007	0.1047
	X _{АЦН}	0.1541	0.1055
	X _{ЭА}	0.6922	0.7894
Q, МВт		1.36	1.95

Примечания: температура ввода ЭА – 303 К; * 99.8 масс. % ТГФ; ** 99.0 масс. % М.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00620-п).

Список литературы:

1. Фролкина А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. – М. : ВЛАДОС, 2010. – 187 с.
2. Frolkova A.K., Raeva V.M. Bioethanol dehydration: state of the art // Theor. Found. Chem. Eng. – 2010. – Vol. 44. – № 4. – P. 545–556.
3. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control / V. Gerbaud [et al.] // Chem. Eng. Res. Design. – 2019. – Vol. 141. – P. 229–271.
4. Extractive distillation: Advances in conceptual design, solvent selection, and separation strategies / S. Sun [et al.] // Chin. J. of Chem. Eng. – 2019. – Vol. 27. – P. 1247–1256.
5. Papadakis E., Tula A.K., Gani R. Solvent selection methodology for pharmaceutical processes: Solvent swap // Chem. Eng. Res. Des. – 2016. – Vol. 115. – Part B. – P. 443–461. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.09.004
6. Performance evaluation of different extractive distillation processes for separating ethanol/tert-butanol/water mixture / X. Shi [et al.] // Process Saf. Environ. Prot. – 2020. – Vol. 137. – P. 246–260.
7. Solvent recovery from a multicomponent mixture by batch extractive distillation and hybrid process / P. Lang [et al.] // 8-th International Conference on Distillation and Absorption-2010 (12–15 September 2010, Eindhoven, The Netherlands): book of full papers. – DEHEMA publisher, 2010. – P. 295–300.
8. Lei Zh., Li Ch., Chen B. Extractive distillation: a review // Sep. & Purif. Review. – 2003. – Vol. 32(2). – P. 121–213.
9. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents // Chem. Eng. Commun. – 2010. – Vol. 197(7). – P. 901–918.
10. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // Chem. Eng. Res. Design. – 2015. – Vol. 99. – P. 125–131.
11. Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран // Тонкие хим. технологии. – 2018. – Т. 13. – № 3. – С. 30–40.
12. Optimization and eco-efficiency analysis of extractive distillation processes with different solvents for separating the ternary mixture embedding two azeotropes / Ch. Wang [et al.] // Sep. Purif. Techn. – 2021. – Vol. 269. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118763
13. Energy-saving reduced-pressure extractive distillation with heat integration for separating the bi-azeotropic ternary mixture tetrahydrofuran–methanol–water / J. Gu [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2020. – Vol. 57(40). – P. 13498–13510.
14. Раева В.М., Дубровский А.М. Сравнение схем экстрактивной ректификации смесей метанол – тетрагидрофуран – вода // Тонкие хим. технологии. – 2020. – Т. 15. – № 3. – P. 21–30.
15. Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetone/trile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation / Y. Wang [et al.] // J. Cleaner Production. – 2019. – Vol. 218. – P. 212–224.



16. Luyben W.L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 47(13). – P. 4425–4439.
17. Раева В.М., Капранова А.С. Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон – метанол // *Хим. промышленность сегодня.* – 2015. – № 3. – С. 34–46.
18. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч. 1. – М. : Мир, 1989. – 304 с.
19. Lindstrom P.J. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69 (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

List of references:

1. Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physico-chemical bases and technological methods. – М. : VLADOS PUBLISHER, 2010. – 187 p.
2. Frolkova A.K., Raeva V.M. Bioethanol dehydration: state of the art // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2010. – Vol. 44. – № 4. – P. 545–556.
3. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control / V. Gerbaud [et al.] // *Chem. Eng. Res. Design.* – 2019. – Vol. 141. – P. 229–271.
4. Extractive distillation: Advances in conceptual design, solvent selection, and separation strategies / S. Sun [et al.] // *Chin. J. of Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 27. – P. 1247–1256.
5. Papadakis E., Tula A.K., Gani R. Solvent selection methodology for pharmaceutical processes: Solvent swap // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2016. – Vol. 115. – Part B. – P. 443–461. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.09.004
6. Performance evaluation of different extractive distillation processes for separating ethanol/tert-butanol/water mixture / X. Shi [et al.] // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2020. – Vol. 137. – P. 246–260.
7. Solvent recovery from a multicomponent mixture by batch extractive distillation and hybrid process / P. Lang [et al.] // 8-th International Conference on Distillation and Absorption-2010 (12–15 September 2010, Eindhoven, The Netherlands): book of full papers. – DECHEMA publisher, 2010. – P. 295–300.
8. Lei Zh., Li Ch., Chen B. Extractive distillation: a review // *Sep. & Purif. Review.* – 2003. – Vol. 32(2). – P. 121–213.
9. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents // *Chem. Eng. Commun.* – 2010. – Vol. 197(7). – P. 901–918.
10. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Design.* – 2015. – Vol. 99. – P. 125–131.
11. Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for the separation of the mixture chloroform – methanol – tetrahydrofuran // *Fine Chemical Technologies.* – 2018. – V. 13. – № 3. – P. 30–40.
12. Optimization and eco-efficiency analysis of extractive distillation processes with different solvents for separating the ternary mixture embedding two azeotropes / Ch. Wang [et al.] // *Sep. Purif. Techn.* – 2021. – Vol. 269. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118763
13. Energy-saving reduced-pressure extractive distillation with heat integration for separating the bi-azeotropic ternary mixture tetrahydrofuran–methanol–water / J. Gu [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – Vol. 57(40). – P. 13498–13510.
14. Raeva V.M., Dubrovsky A.M. Comparison of schemes of extractive rectification of methanol-tetrahydrofuran-water mixtures // *Fine Chemical Technology.* – 2020. – V. 15. – № 3. – P. 21–30.
15. Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation / Y. Wang [et al.] // *J. Cleaner Production.* – 2019. – Vol. 218. – P. 212–224.
16. Luyben W.L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 47(13). – P. 4425–4439.
17. Raeva V.M., Kapranova A.S. Comparison of the efficiency of extractive agents in the separation of acetone-methanol mixture // *Chem. industry today.* – 2015. – № 3. – P. 34–46.
18. Wayles S. Phase equilibria in chemical technology: In 2 parts. P. 1. – М., 1989. – 304 p.
19. Lindstrom P.J. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69 (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).