

# Equilibri liquido-vapore

## Tecniche TG-FTIR

di Federica Barontini, Elisabetta Brunazzi  
e Valerio Cozzani

È stata sviluppata una nuova metodologia per l'ottenimento di dati preliminari sugli equilibri liquido-vapore e sulla presenza di azeotropi in miscele liquide binarie, basata sull'utilizzo di tecniche combinate di analisi termica e di spettrometria infrarossa (TG-FTIR).

La metodologia può fornire rapidamente gli elementi necessari per una stima preliminare della fattibilità di un processo di separazione per distillazione di una miscela, offrendo numerosi vantaggi in termini di riduzione dei tempi di risposta, dei costi e dei problemi di sicurezza e di smaltimento.

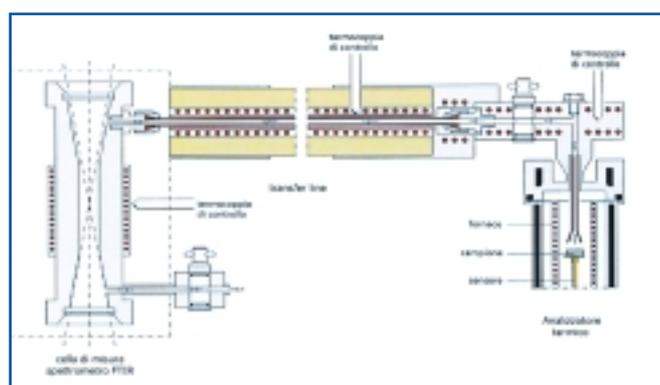


Figura 1 - Schema dell'accoppiamento TG-FTIR

La separazione di una miscela liquida omogenea nei suoi componenti costituisce uno stadio importante in molti processi industriali, per il recupero di prodotti di reazione, sottoprodotti o materiale non reagito. Tra i vari metodi di separazione, la distillazione è senza dubbio il più importante a livello industriale, in particolare per la separazione su larga scala di miscele non ideali [1].

Per la progettazione di un processo di separazione di una miscela per distillazione è essenziale la disponibilità di dati sugli equilibri liquido-vapore della miscela in questione e sull'eventuale presenza di punti azeotropici. Inoltre, la sintesi di nuovi composti anche su scala di laboratorio o in applicazioni di ricerca e sviluppo deve necessariamente essere seguita da una fase di separazione e di purificazione, normalmente basata su tecniche di distillazione. La conoscenza degli equilibri liquido-vapore, e soprattutto dell'eventuale presenza di azeotropi, è dunque un punto di fondamentale importanza. Ad oggi le metodologie sperimentali comunemente impiegate per la determinazione della possibilità di separazione di una miscela per distillazione e per la determinazione della presenza di azeotropi si basano in generale sulla misura degli equilibri liquido-vapore. A tale scopo sono state sviluppate svariate apparecchiature che consentono di misurare la temperatura e la pressione del siste-

ma in equilibrio e di campionare le due fasi per l'analisi quantitativa della composizione. In particolare, in base alla metodologia utilizzata per le misure, le apparecchiature si distinguono in statiche e dinamiche [2, 3]. Le apparecchiature statiche operano in condizioni isoterme e consentono di misurare la pressione di equilibrio del sistema alla temperatura desiderata. Viceversa, le apparecchiature dinamiche operano in condizioni isobare e consentono di riscaldare la soluzione fino alla temperatura di ebollizione. In generale, la procedura richiede di immettere la soluzione di interesse in una cella di misura, che può prevedere la circolazione della sola fase vapore o di entrambe le fasi; raggiunta la condizione di equilibrio, vengono registrate temperatura e pressione all'interno della cella e vengono prelevati campioni di entrambe le fasi per l'analisi della composizione. La procedura viene quindi ripetuta alimentando al sistema una miscela con una nuova concentrazione, o aggiungendo alla stessa una quantità nota di uno dei componenti.

Nonostante la continua evoluzione tecnica, le apparecchiature ad oggi più comunemente utilizzate per la misura degli equilibri liquido-vapore operano con quantità di miscela comprese tra 50 e 500 ml. Possono scendere a pochi millilitri di miscela nel caso della sola determinazione di azeotropi con colonne a microbanda ruotante [4].

Nella maggior parte dei casi, i metodi convenzionali comportano inoltre la necessità di effettuare prelievi di campioni di liquido e di vapore per determinarne la composizione tramite successiva analisi cromatografica, rifrattometrica o comunque con l'utilizzo di un'ulteriore apparecchiatura analitica che in generale richiede una procedura preliminare di calibrazione. I tempi di

F. Barontini, Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici - Cnr - Via Diotisalvi, 2 - 56126 Pisa; E. Brunazzi e V. Cozzani, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali - Università di Pisa - Via Diotisalvi, 2 - 56126 Pisa. f.barontini@ing.unipi.it

risposta dei metodi convenzionali sono perciò piuttosto lunghi, normalmente dell'ordine di alcuni giorni e comunque non inferiori ad alcune ore.

L'obiettivo del presente lavoro è quello di verificare l'applicabilità di una nuova metodologia [5], basata sull'utilizzo di tecniche combinate di analisi termica e di spettrometria infrarossa, per l'ottenimento di dati preliminari sugli equilibri liquido-vapore e sulla presenza di azeotropi in miscele liquide binarie.

La metodologia proposta può fornire rapidamente, mediante un numero limitato di prove sperimentali effettuate su quantità estremamente limitate di campione, gli elementi necessari per una stima preliminare della fattibilità di un processo di separazione di una miscela per distillazione. Nonostante la configurazione dinamica delle prove sperimentali renda la metodologia proposta meno accurata rispetto alle tecniche convenzionali, questa può costituire un valido strumento per indagini preliminari. Rispetto ai metodi convenzionali, quello proposto offre diversi vantaggi. Prima di tutto, l'impiego di quantità estremamente contenute di campione (dell'ordine dei microlitri) si traduce in una riduzione dei costi e dei problemi di sicurezza e di smaltimento. Inoltre, la risposta è ottenuta in tempi assai ridotti, senza la necessità di procedure di calibrazione. Infine, il metodo proposto permette altresì di individuare l'eventuale presenza di fenomeni rilevanti di decomposizione dei componenti della miscela alle temperature di prova. Al fine di indagare le potenzialità della nuova metodologia, sono state condotte varie prove sperimentali su sistemi binari omogenei aventi caratteristiche diverse (non azeotropici, azeotropici di massimo, azeotropici di minimo).

## La metodologia

La tecnica sviluppata è stata validata attraverso l'acquisizione di dati sperimentali a pressione atmosferica sui sistemi binari riportati nella Tabella (in basso a destra, nella pagina seguente). Le prove sono state condotte utilizzando un analizzatore termico simultaneo TG/DSC Netzsch STA 409 C accoppiato ad uno spettrometro FTIR Bruker Equinox 55. L'accoppiamento TG-FTIR è schematizzato in Figura 1. Le procedure sperimentali sono descritte estesamente altrove [6, 7]. I campioni analizzati, costituiti da miscele liquide binarie, sono stati vaporizzati nell'analizzatore termico effettuando prove a velocità costante di riscaldamento in flusso di azoto, utilizzando per ogni prova 10-30  $\mu\text{l}$  di miscela (corrispondenti a circa 15-30 mg), e monitorando in continuo mediante analisi FTIR la composizione dei vapori in uscita dall'analizzatore termico. Questa è stata determinata utilizzando la legge di Lambert-Beer in forma integrata su un intervallo di numeri d'onda ( $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$ )

$$I = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) \cdot l \cdot c d\tilde{\nu} = K \cdot c \quad (1)$$

dove A è l'assorbanza (u.a.), I il valore integrale (u.a.  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\epsilon$  il coefficiente di assorbimento molare ( $\text{cm}^{-1}\text{mole}^{-1}$ ), l il cammino ottico attraverso il campione (cm), c la concentrazione molare ( $\text{mole l}^{-1}$ ) e K una costante ( $\text{cm}^{-1}\text{mole}^{-1}$ ). Selezionando opportunamente gli intervalli di numeri d'onda in modo da evitare interferenze tra i composti presenti ed applicando la (1) ad ogni spettro acquisito, è stato possibile ottenere profili qualitativi di concentrazione nel tempo per i composti vaporizzati durante le prove. Gli intervalli di numeri d'onda utilizzati per la valutazione

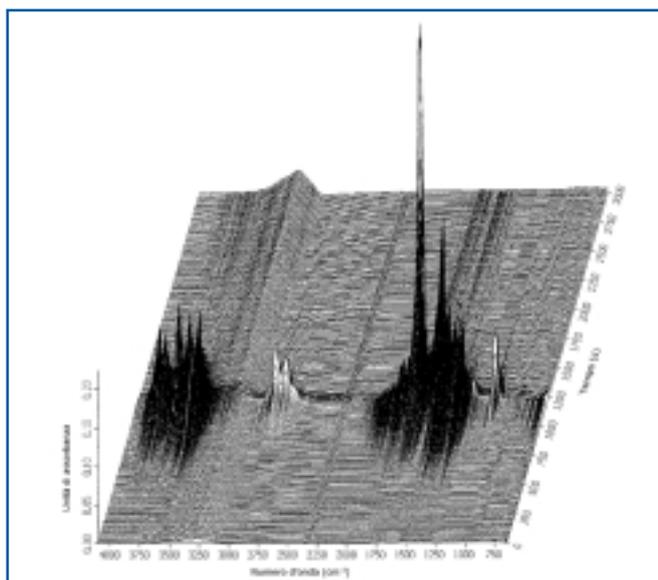


Figura 2 - Spettri IR acquisiti durante la vaporizzazione di 25,71 mg di una miscela acqua/DMF inizialmente al 3,2% in moli di DMF

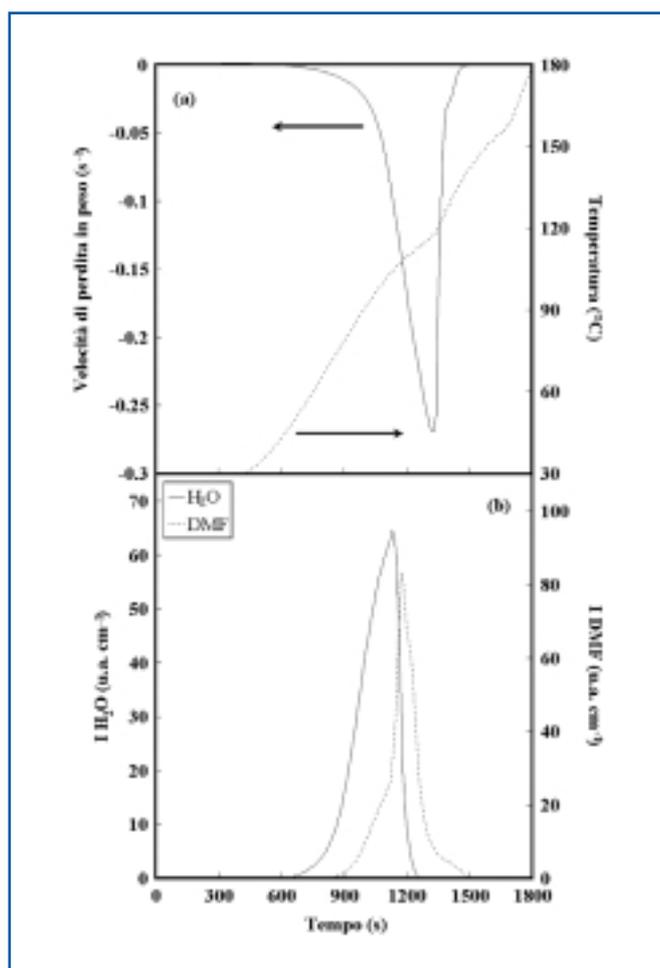


Figura 3 - Dati TG-FTIR acquisiti durante la vaporizzazione di una miscela acqua/DMF inizialmente al 3,2% in moli di DMF; a) temperatura e velocità di perdita in peso del campione in funzione del tempo; b) assorbanza integrata (I, vedi eq. 1) in funzione del tempo

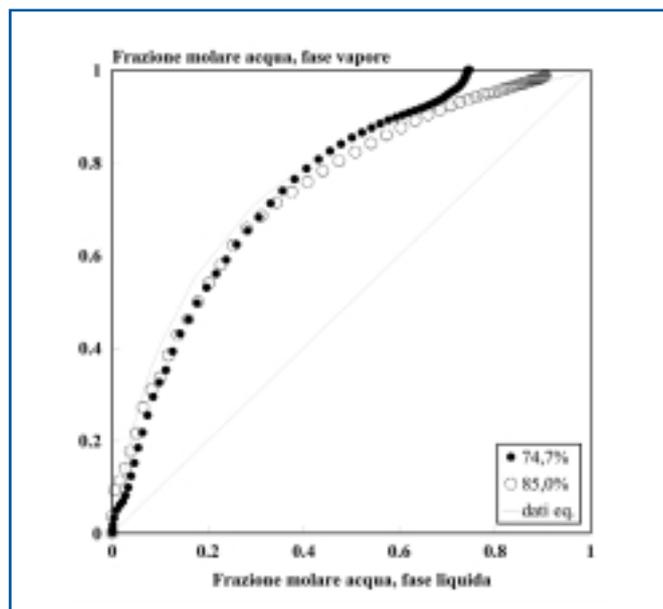


Figura 4 - Composizione delle fasi liquida e vapore durante la vaporizzazione di miscele acqua/DMF.

Punti: dati sperimentali; linee: dati di equilibrio [8]

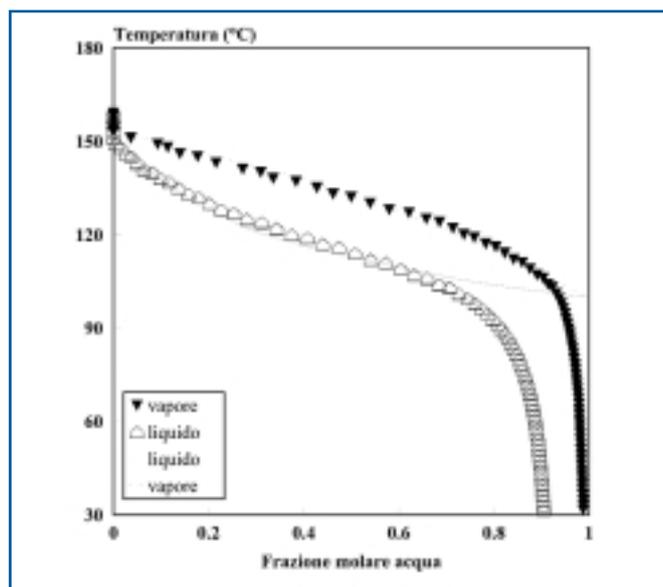


Figura 5 - Composizione delle fasi liquida e vapore in funzione della temperatura durante la vaporizzazione di una miscela acqua/DMF inizialmente al 8,3% in moli di DMF.

Punti: dati sperimentali; linee: dati di equilibrio [8]

dei profili di concentrazione sono riportati in Tabella. Utilizzando la (1) è stato possibile ricavare la composizione del vapore formato in funzione del tempo e quindi della temperatura del campione. La metodologia utilizzata per la determinazione della composizione dei vapori emessi durante le prove TG-FTIR è descritta estesamente altrove [5, 7].

### Applicazione a sistemi non azeotropici

Le potenzialità della metodologia sviluppata sono state testate in primo luogo su miscele non azeotropiche. Il sistema acqua/N,N-dimetilformammide è stato scelto come rappresentativo di sistemi binari completamente miscibili non azeotropici. Come riportato in Tabella, la N,N-dimetilformammide (DMF) è il componente meno volatile della miscela, avendo un punto di ebollizione di 153 °C a pressione atmosferica. Le Figure 2 e 3 riportano i risultati ottenuti da prove di vaporizzazione effettuate mediante TG-FTIR. In Figura 2 è riportata la serie di spettri IR acquisiti nel tempo durante la vaporizzazione di 25,71 mg di una miscela acqua/DMF al 3,2% in moli di DMF (30-170 °C, 5 °C/min). Dall'analisi dei dati IR, secondo la procedura descritta precedentemente, è stato possibile ricavare i profili dell'assorbanza integrata, I, in funzione del tempo, mostrati in Figura 3b. Va ricordato che, secondo quanto mostrato dalla (1), questi sono proporzionali alla concentrazione.

La Figura 3a riporta invece le corrispondenti curve di velocità di perdita in peso e di temperatura del campione in funzione del tempo. Il costante incremento di temperatura risulta ovviamente in un progressivo aumento della velocità di perdita in peso, fino a che il campione non è completamente evaporato. Prove condotte su miscele acqua/DMF a diversa concentrazione hanno evidenziato andamenti qualitativi analoghi. È stato quindi possibile valutare la composizione della fase vapore in funzione del tempo ovvero della temperatura. Mediante semplici bilanci di materia è stato inoltre possibile ricavare la corrispondente composizione della fase liquida. L'esame della Figura 3 rivela che, nelle prime fasi, il vapore è costituito essenzialmente da acqua; la concentrazione di quest'ultima nel gas uscente dall'analizzatore termico aumenta fino ad una temperatura di circa 105 °C, per poi decrescere a temperature più alte. La presenza di DMF nel vapore non è invece rivelata fino a circa 80 °C; la concentrazione di DMF quindi aumenta progressivamente fino alla completa evaporazione della miscela. Questi andamenti possono essere facilmente spiegati tenendo conto della volatilità relativa dei due componenti e dell'incremento di temperatura cui è sottoposta la miscela.

L'acqua è il componente più volatile della miscela. In seguito all'evaporazione, il liquido nel crogiolo si impoverisce nel componente più volatile; al diminuire progressivo del rapporto mo-

### Caratteristiche delle miscele binarie considerate ( $p=1atm$ ) e intervalli di numeri d'onda utilizzati nell'analisi dei dati IR

Componente A	Componente B	$(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2)_A$ ( $cm^{-1}$ )	$(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2)_B$ ( $cm^{-1}$ )	P. eb. A (°C)	P. eb. B (°C)	Azeotropo % A (in moli)	P. eb. (°C)
Acqua	N,N-Dimetilformammide	4.022-3.792	3.017-2.717	100,0	153,0	non azeotropica	
Acido bromidrico	Acqua	2.480-2.462	4.022-3.792	-66,5	100,0	16,6	125,0
Acido cloridrico	Acqua	2.971-2.952	4.022-3.792	-85,1	100,0	11,1	108,6
Acqua	1,4-Diossano	4.022-3.792	3.006-2.800	100,0	101,3	51,7	87,8
2-Propanolo	1,2-Dicloroetano	3.717-3.577	744-676	82,4	83,5	47,4	74,2

lare acqua/DMF nella fase liquida, la concentrazione dell'acqua nel vapore inizia a decrescere e contemporaneamente aumenta quella della DMF, finché il vapore non è costituito pressoché da sola DMF. Questi risultati mostrano quindi che, come atteso per un sistema non azeotropico, la composizione del vapore tende ad arricchirsi progressivamente nel componente meno volatile della miscela (DMF).

I dati ottenuti sono stati riportati in un diagramma X-Y, ovvero in un grafico in cui la frazione molare del componente più volatile nella fase vapore è espressa in funzione della corrispondente frazione molare nella fase liquida. I dati di equilibrio reperiti in letteratura per il sistema acqua/DMF [8] sono riportati in Figura 4 insieme con i dati sperimentali ottenuti in prove TG-FTIR su miscele acqua/DMF al 15,0 e 25,3% in moli di DMF (30-170 °C, 5 °C/min.). L'accordo tra i dati sperimentali e i dati di letteratura appare più che soddisfacente. Dai dati corrispondenti alle due prove riportate in figura, è evidente che, nel caso di sistemi non azeotropici, minore è la concentrazione iniziale del componente più altobollente, più ampio risulta il campo di composizioni indagato.

I dati in Figura 4 possono essere riportati anche in un grafico temperatura-composizione, che mostra le composizioni della fase liquida e della fase vapore in funzione della temperatura del sistema, registrata dall'analizzatore TG. La Figura 5 mostra il diagramma di fase isobaro insieme con i dati sperimentali ottenuti per una miscela acqua/DMF all'8,3% in moli di DMF. È evidente come le due fasi si arricchiscano progressivamente in DMF, il componente meno volatile della miscela. Dopo il raggiungimento della temperatura di bolla della miscela, le composizioni del liquido e del vapore ottenute nella prova sperimentale approssimano in maniera più che soddisfacente le composizioni di equilibrio a pressione atmosferica.

I risultati mostrati nelle Figure 4 e 5 dimostrano come sia sufficiente un'unica prova sperimentale, condotta su circa 20-30 µl di miscela e di durata inferiore a 30 min. per ottenere una rappresentazione approssimata delle composizioni di equilibrio liquido-vapore a pressione atmosferica per il sistema acqua/DMF, anche se con un'accuratezza sicuramente inferiore a quella dei metodi convenzionali.

Dalle prove effettuate su miscele acqua/DMF risulta dunque evidente come la metodologia proposta possa essere utilmente impiegata per lo studio degli equilibri liquido-vapore, almeno per quanto riguarda sistemi non azeotropici. L'indagine è stata quindi estesa a sistemi azeotropici.

## Applicazione a sistemi azeotropici

Per quanto riguarda i sistemi azeotropici di massimo, sono stati considerati i sistemi acido bromidrico/acqua e acido cloridrico/acqua. I sistemi azeotropici di minimo considerati nell'ambito del presente studio sono stati invece acqua/1,4-diossano e 2-propanolo/1,2-dicloroetano. Le caratteristiche di questi sistemi sono riassunte in Tabella. La presenza di un azeotropo cambia significativamente il comportamento registrato durante la vaporizzazione delle miscele. Il fenomeno può essere osservato già sulla base dell'andamento dell'assorbanza integrata, I, per i diversi sistemi.

Un esempio è riportato in Figura 6, in cui sono mostrati i risultati della vaporizzazione di una miscela acido cloridrico-acqua inizialmente al 5,3% in moli di acido cloridrico (più ricca in acqua rispetto alla composizione azeotropica). Nella figura è evidente che il vapore è inizialmente costituito da acqua, sebbene

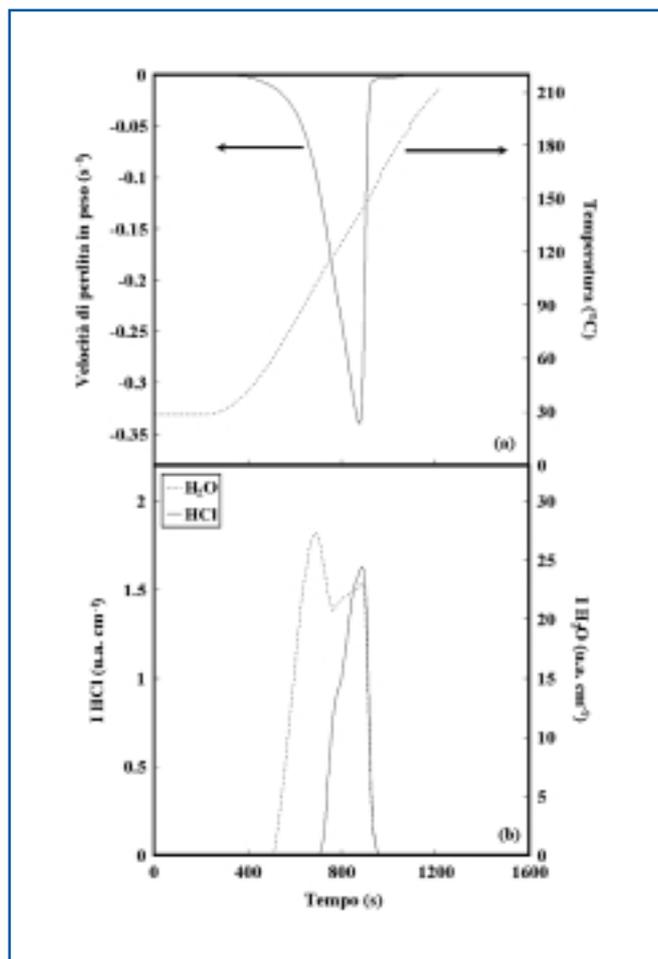


Figura 6 - Dati TG-FTIR acquisiti durante la vaporizzazione di una miscela HCl/H<sub>2</sub>O inizialmente al 5,3% in moli di HCl: a) temperatura e velocità di perdita in peso del campione in funzione del tempo; b) assorbanza integrata (I, vedi eq. 1) in funzione del tempo

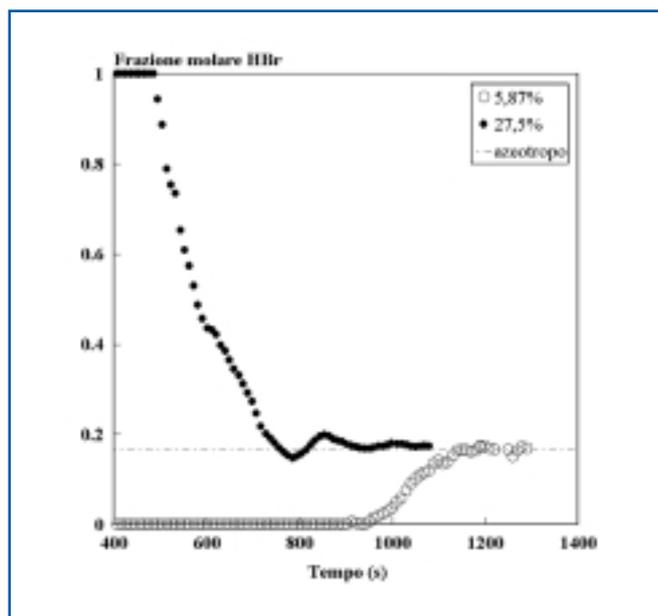


Figura 7 - Composizione del vapore in funzione del tempo durante la vaporizzazione di miscele HBr/H<sub>2</sub>O

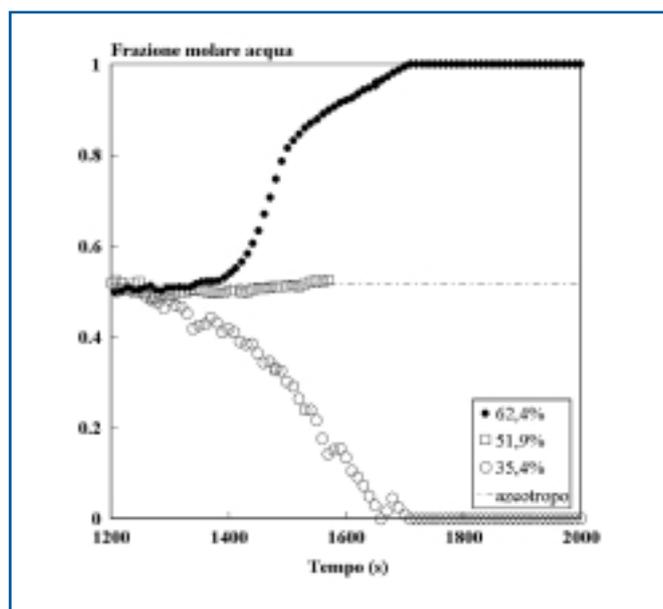


Figura 8 - Composizione del vapore in funzione del tempo durante la vaporizzazione di miscele acqua/1,4-diossano

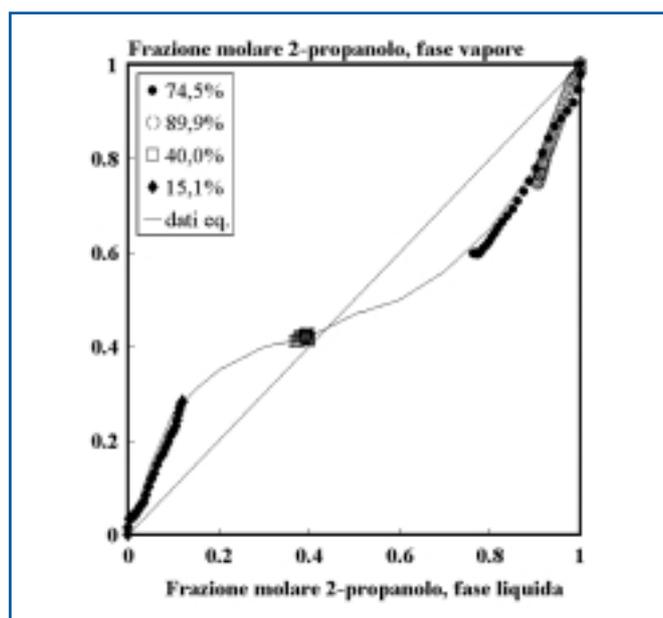


Figura 9 - Composizione delle fasi liquida e vapore per il sistema 2-propanolo/1,2-dicloroetano.

Punti: dati sperimentali; linee: dati di equilibrio [11]

questa sia il componente meno volatile della miscela. Il profilo di concentrazione nel tempo del vapor d'acqua presenta un andamento caratteristico, passando per un massimo (ad una temperatura superiore a 100 °C, approssimativamente corrispondente alla temperatura di bolla della miscela), diminuendo (a seguito del minor contenuto di acqua del liquido residuo), tornando ad aumentare, mantenendosi però in questa fase in un rapporto approssimativamente costante con il profilo di concentrazione dell'acido cloridrico. Nonostante l'elevata volatilità dell'acido cloridrico (p.eb. -85,1 °C), la presenza di questo nel vapore si osserva solamente a temperature elevate (superiori a 100 °C). Tutte le prove condotte su miscele caratterizzate da rapporti molari HCl/H<sub>2</sub>O inferiori a quello dell'azeotropo hanno

fornito risultati analoghi, ed un comportamento simile è stato osservato per il sistema HBr/H<sub>2</sub>O. Questo comportamento può essere facilmente giustificato sulla base degli equilibri liquido-vapore presenti in un sistema binario caratterizzato dalla presenza di un azeotropo di massimo. Nella fase iniziale dell'evaporazione, il vapore è composto prevalentemente da uno solo dei due componenti che, a seconda della composizione iniziale della miscela rispetto alla composizione dell'azeotropo, può essere il componente più volatile od il meno volatile. Con l'aumentare della temperatura ed il procedere dell'evaporazione, la composizione della miscela liquida si arricchisce nell'altro componente, tendendo progressivamente alla composizione azeotropica. Una volta raggiunta la composizione azeotropica, la composizione della miscela liquida e del vapore formato rimangono costanti fino alla completa vaporizzazione della miscela. La composizione della miscela azeotropica corrisponde dunque a quella del vapore generato in questa fase.

La Figura 7 esemplifica questo comportamento per il sistema HBr/H<sub>2</sub>O. La figura riporta gli andamenti della frazione molare di acido bromidrico nel vapore sviluppato durante la vaporizzazione di soluzioni di acido bromidrico in acqua con diverso rapporto iniziale HBr/H<sub>2</sub>O. Come mostrato chiaramente, il vapore raggiunge una composizione costante, che è circa la stessa per le due prove considerate, nonostante il vapore si arricchisca progressivamente in HBr in un caso e in H<sub>2</sub>O nell'altro. Il valore ottenuto per la composizione azeotropica dall'analisi di tutte le prove effettuate risulta compreso tra il 16 e il 18% in moli di acido bromidrico, in buon accordo con il valore riportato in letteratura (16,6% in moli di HBr) [9]. Dall'effettuazione di un numero limitato di prove sperimentali risulta quindi possibile individuare e valutare con sufficiente accuratezza la composizione di un azeotropo binario di massimo.

Con considerazioni analoghe è possibile ottenere le composizioni azeotropiche di sistemi che presentano azeotropi di minimo. In questo caso, a seconda della composizione iniziale della miscela rispetto alla composizione dell'azeotropo, il vapore tende progressivamente ad arricchirsi nel componente meno volatile o nel componente più volatile. Nel caso di miscele con contenuto in componente più volatile inferiore rispetto a quello della composizione azeotropica, si è osservato che il vapore si arricchisce progressivamente nel componente meno volatile, analogamente al caso delle miscele non azeotropiche. Quando invece la concentrazione del componente più volatile nella miscela iniziale è superiore all'azeotropo, il vapore si arricchisce progressivamente nel componente più volatile, fino ad essere costituito pressoché esclusivamente da quest'ultimo. Questo secondo comportamento è chiaramente indice della presenza di un azeotropo di minimo. Un esempio di quanto appena esposto è mostrato in Figura 8, dove si è riportata la composizione della fase vapore durante la vaporizzazione di miscele acqua/1,4-diossano (composizione azeotropica [10]: 51,7% in moli di acqua) a differente composizione iniziale. Nelle prove condotte sulle miscele inizialmente al 35,4 e al 62,4% in moli di acqua, la composizione del vapore nelle fasi iniziali dell'evaporazione è vicina a quella azeotropica e si arricchisce progressivamente in 1,4-diossano o acqua rispettivamente. Vaporizzando una miscela al 51,9% in moli di acqua, molto vicina alla composizione azeotropica (51,7%), si ottiene un vapore di composizione prossima a quella azeotropica fino alla quasi completa vaporizzazione del campione. Anche nel caso degli azeotropi di minimo è dunque possibile ottenere risultati indicativi sulle composizioni azeotropiche. I dati TG-FTIR otte-

nuti per i diversi sistemi azeotropici studiati sono stati riportati su diagrammi X-Y e temperatura-composizione del tipo di quelli mostrati nelle figure 4 e 5 per il sistema acqua/DMF. Anche in questo caso il confronto con i dati di equilibrio ha avuto esito positivo. Un esempio è riportato in Figura 9, in cui alcuni dati ottenuti per il sistema 2-propanolo/1,2-dicloroetano sono raffrontati ai corrispondenti dati di equilibrio [11].

## Conclusioni

La metodologia proposta, basata sull'utilizzo di tecniche combinate TG-FTIR, ha dimostrato di poter essere convenientemente utilizzata per fornire dati preliminari sugli equilibri liquido-vapore e sulla presenza e composizione di azeotropi in sistemi binari con solubilità completa.

Il metodo proposto può essere applicato all'indagine di qualsiasi sistema binario, purché sia possibile individuare nello spettro IR di ciascun componente una banda di assorbimento ragionevolmente priva di contributi dell'altro componente. La configurazione dinamica delle prove sperimentali rende però la metodologia proposta meno accurata rispetto alle tecniche convenzionali. Tuttavia, la metodologia TG-FTIR rappresenta una valida integrazione delle tecniche convenzionali, in quanto permette di effettuare rapidamente, utilizzando quantità estremamente limitate di campione, uno "screening" preliminare dell'equilibrio liquido-vapore e dell'eventuale presenza di azeotropi. L'informazione è infatti ottenuta mediante un numero limitato di prove sperimentali, e senza la necessità di procedure

di calibrazione. L'impiego di piccole quantità di campione si traduce inoltre in una significativa riduzione dei costi e dei problemi di sicurezza e di smaltimento associati all'utilizzo delle tecniche convenzionali.

Infine, il metodo proposto permette di individuare dall'analisi degli spettri IR l'eventuale presenza di impurezze o di prodotti di decomposizione dei componenti della miscela alle temperature di prova.

## Bibliografia

- [1] J.R. Fair, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 1987, **104**, 613.
- [2] E. Hala *et al.*, *Vapor-Liquid Equilibrium*, 2<sup>nd</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford, 1967.
- [3] J.D. Raal, A.L. Mühlbauer, *Phase Equilibria: Measurement and Computation*, Taylor and Francis, Washington, 1998.
- [4] J. Gmehling, R. Böls, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, **41**, 202.
- [5] *Ital. Pat. n.* PI2000A000079, 2000.
- [6] K. Marsanich *et al.*, *Thermochim. Acta*, in stampa, 2002.
- [7] F. Barontini *et al.*, *Thermochim. Acta*, in stampa, 2002.
- [8] E. Hala *et al.*, *Vapor-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1968.
- [9] P. Pascal, in P. Pascal (Ed.), *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 16, Masson, Paris, 1960.
- [10] J.G. Stichlmair, J.R. Fair, *Distillation. Design and Practice*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [11] A. Fredenslund *et al.*, *Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC: a Group Contribution Method*, Elsevier, Amsterdam, 1977.