六甲基二硅氧烷作为有机朗肯循环工质的热稳定性和材料相容性

戴晓业^{1,2}, 史琳^{1,2*}

1. 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084;

2. 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: mxsl@mail.tsinghua.edu.cn

2019-08-14 收稿, 2019-10-18 修回, 2019-10-21 接受, 2019-12-26 网络版发表

国家自然科学基金(51806117)资助

摘要 针对可再生能源和工业余热资源, 有机朗肯循环是非常有潜力的热电转换技术之一, 而中高温有机朗肯循环由于自身的高效率等优点受到广泛关注. 硅氧烷类工质具有高临界点、低可燃性、低毒性等优势, 是中高温有机朗肯循环最为适合的工质之一. 在中高温条件下, 热稳定性和材料相容性是工质筛选需要首先考虑的物性条件. 本文对典型硅氧烷类工质六甲基二硅氧烷(hexamethyldisiloxane, MM)的热稳定性和材料相容性进行实验研究. 设计实验方法和装置, 明确了液态产物是MM热分解产物的主要成分, 并分析了MM热分解主要的反应途径; 对220~300°C下MM的热分解率进行测量, 获得MM热分解的基础物性数据, 发现MM在240°C时就已经能发生明显的热分解现象. 通过实验确认了空气会改变MM的热分解机理, 同时会造成热分解率的上升. 此外, 实验获取了MM在中高温工况下与金属材料的相容性实验数据. 结果表明, 铜材料试件的拉伸强度下降了0.54%, 而304不锈钢试件未有明显变化, 因此304不锈钢在与MM的材料相容性方面优于铜材料. 同时, 在相同条件下比较了MM和正戊烷的材料相容性数据. 正戊烷实验中铜材料试件的拉伸强度下降了2.27%, 远大于MM实验中的结果, 表明MM与金属材料的相容性优于正戊烷.

关键词 有机朗肯循环, 硅氧烷, 热稳定性, 材料相容性

大力发展可再生能源和工业余热资源利用是解决目前能源和环境问题的重要方法之一. 针对地热能、太阳能、生物质能、工业余热等存在的能量密度小、资源分布分散、能量输出不稳定等问题, 有机朗肯循环(organic Rankine cycle, ORC)相对传统水蒸气循环在热效率、变负荷能力、机组容量等方面都具有一定优势, 是非常有潜力的热电转换技术, 且已经在地热能、太阳能、生物质能、工业余热等领域有广泛应用^[1-4]. 目前已经商业化的ORC机组主要以热源温度较低的地热能为主(通常<150°C), 地热能ORC机组总功

率占到建成ORC装机总量的74.8%^[5]. 而使用中高温热源(150~350°C)的ORC系统可以进一步提高循环蒸发温度, 提高系统的理论热效率和净功量, 因此被认为是ORC技术发展的主要方向之一, 受到广泛关注.

中高温ORC热源温度的提高, 也给有机工质的筛选带来了更高的要求. 更高的热源温度要求工质的临界温度也要尽量接近, 避免大换热温差带来的能量损失. 同时, 高温环境也对工质的可燃性和毒性有更严格的要求. 因此, 目前使用最广泛的氢氟烃类(低临界温度)和碳氢类(强可燃性)工质都不是最佳选择. 硅氧烷

引用格式: 戴晓业, 史琳. 六甲基二硅氧烷作为有机朗肯循环工质的热稳定性和材料相容性. 科学通报, 2020, 65: 410-416

Dai X Y, Shi L. Thermal stability and material compatibility for hexamethyldisiloxane as the working fluids of organic Rankine cycle (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 410-416, doi: [10.1360/TB-2019-0399](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0399)

类工质具有良好的环保性、低可燃性和低毒性等特点,又有着较高的临界温度,因此在现有研究中被认为是最为合适的高温ORC工质之一^[6-8]。

在更高的热源温度下,有机工质的热稳定性和材料相容性的重要性越发突出,成为工质筛选中需要首先考虑的限制条件。若工质在ORC系统中发生热分解,会使系统偏离设计工况,造成系统输出下降。生成的热分解产物还可能对系统产生进一步影响,如不凝气聚积、产物覆盖造成换热恶化、固态产物损坏活动部件等^[9-11]。而且即使工质不发生热分解,在高温条件下,工质还有可能与系统表面材料发生相容性反应,造成系统材料性能变化,影响系统的安全运行^[12]。因此,有机工质的热稳定性和材料相容性在高温ORC研究中是工质最重要的物性参数。

在现有研究中,通常认为硅氧烷类工质有良好的热稳定性,因此在系统研究和设计中一般忽略热稳定性的影响。由于早期研究中少有针对ORC热源温度范围内硅氧烷类热稳定性的研究,对硅氧烷类热稳定性的判断多从大分子聚硅氧烷在更高温或氧气氛围中的实验结果推导而来。Angelino和Invernizzi^[13]使用多种环状硅氧烷氧化实验的数据,推测环状硅氧烷类工质的安全温度在340℃左右。Fernández等人^[14]使用聚硅氧烷的研究成果,推测链状硅氧烷类工质的安全温度为300℃。但实际硅氧烷类工质的热稳定性并没有如此理想。Erhart等人^[15]对运行中的热源温度为290~315℃、总运行时间在6~12年的工质为八甲基三硅氧烷(octamethyltrisiloxane, MDM)的8个ORC机组进行了工质纯度检测,发现每个机组的工质都发生了热分解,分解率最高可达34%。Preißinger和Brüggemann^[16]采用不锈钢反应管方法对六甲基二硅氧烷(hexamethyldisiloxane, MM)的热稳定性进行了实验研究,对MM在240, 300, 360和420℃下的热分解产物进行了色谱分析,发现从300℃开始就有明显的热分解产物检出。但是总体来说,目前对硅氧烷类工质热稳定性的研究成果还很少,有许多问题尚未解决。比如,Preißinger和Brüggemann^[16]认为硅氧烷类热分解主要产生气态产物,而Erhart等人^[15]发现产物主要为液态,两者结论存在矛盾之处。

同时,硅氧烷类工质材料相容性方面也少有研究涉及。Gao等人^[8]实验研究了硅氧烷工质MM对石棉、胶木、云母、聚四氟乙烯等材料的相容性,实验温度为150℃,实验周期为4 h,发现石棉材料会发生部分溶

解,而其他几种材料的相容性良好。但是,现有结果多在低于150℃的中低温区域,对更高温度的研究结果尚缺乏;且系统高温部分材料通常为金属,而现有结果通常主要考虑橡胶和塑料等聚合物的相容性。总的来说,对硅氧烷类工质在高温工况下的材料相容性研究还较少,不能为系统设计和材料选择提供指导。

本文选择典型硅氧烷类工质六甲基二硅氧烷为研究对象,对其热稳定性和材料相容性进行实验研究。设计实验装置和方法,明确MM热分解产物的主要组成;使用建立的MM热分解实验方法,对不同温度下的MM热分解率进行实验测量,获取MM热分解基础数据;实验分析空气对MM热稳定性的影响。同时,对安全温度下MM和金属材料材料相容性进行实验研究。本文获得的MM热稳定性和材料相容性基础数据,对高温ORC的研究和系统设计具有重要的参考价值。

1 实验系统和方法

1.1 实验工质和材料

以典型硅氧烷类工质六甲基二硅氧烷为研究对象,其临界温度为245.60℃,临界压力为1.939 MPa,正常沸点为100.25℃。实验所用样品为由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产的分析纯试剂,经气相色谱仪验证,其纯度高达99.23%,能够满足实验要求。杂质部分由气相色谱-质谱联用仪进行成分分析,主要包括四甲基硅烷、三甲基氯硅烷、庚烷、甲基环己烷和MDM,均为MM生产过程中的副产品。

材料相容性实验中,金属材料主要选取常用换热器材料304不锈钢和纯铜。实验使用试件均由商业途径购买的2 mm厚金属板材使用线切割方法加工获得,形状为符合国标要求的标准拉伸试件^[12]。

1.2 实验装置和操作步骤

对MM的热稳定性研究,需要首先确定主要热分解产物组成。本文设计一种质量变化法来确认气态产物和液态产物的比例,即对反应前后的液态样品进行质量测量,其质量差就是气态产物的质量;再对液态样品进行成分分析,即可获得MM的整体分解率。

实验使用定制的316L不锈钢反应釜进行,主要结构如图1所示。反应釜使用六角螺栓和石墨垫片进行密封,耐高温耐压性能均符合实验要求。实验前,首先将实验所需工质放入反应釜中,密封好后进行抽真空处理,

图1 实验系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental system

避免空气对实验结果的影响。随后将反应釜整体放置到恒温箱中进行恒温处理。工质的充注量可以由实验温度、压力和反应釜内容积计算获得。实验后, 拆开反应釜并收集实验样品进行进一步分析。反应釜体使用乙醇和丙酮进行清洗, 并进行150°C的烘干处理, 保证没有样品残余附着在反应釜中。为确认气态产物的比例, 需要尽量多的气态产物量以便进行质量测量, 因此测量气态产物量的实验使用内容积为500 mL的反应釜; 分析液态样品的实验则使用内容积为25 mL的反应釜, 以减少工质充注量, 节约实验成本。

材料相容性实验使用内容积为500 mL的反应釜, 以便放置金属试件。金属试件和工质一起放置到反应釜中, 其他主要操作步骤和热稳定性实验基本相同。材料相容性实验的周期为10天。

实验系统测温热电偶的不确定度为 $\pm 1.0^\circ\text{C}$, 压力传感器的测量不确定度为 $\pm 18\text{ kPa}$ 。使用氮气作为空白实验验证实验系统的测量精度, 实验温度为360°C, 实验压力为2 MPa, 实验周期为60 h。在实验周期内, 反应釜内氮气温度的波动能够保持在 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 范围内, 压力的波动能够保持在 $\pm 30\text{ kPa}$ 范围内。

1.3 实验分析方法

使用测量精度为0.5 g的电子秤来测量实验前后MM样品的质量差。液态样品的定性分析使用气相色谱-质谱联用仪进行, 型号为岛津GC-MS-QP2010, 色谱柱为DB-5ms; 定量分析使用气相色谱仪进行, 型号为PE Autosystem XL, 色谱柱为RTX-5。液态产物的定量组成使用面积归一法近似获得, 即使用产物的色谱峰面积比例近似表示产物的质量分数。质量分数的测量不确定度由气相色谱仪中FID检测器的测量精度和重复实验的实验偏差共同决定。气相色谱仪中FID检测器的测量精度通常高于 $\pm 0.01\%$, 其不确定度远小于重复

实验的实验偏差。因此, 本文中使用重复实验的实验偏差近似表示产物质量分数的测量不确定度。

对于材料相容性实验, 选择金属材料的质量变化、硬度变化、拉伸强度及拉伸曲线变化等指标作为材料相容性的表征指标。其中, 试件质量变化由梅特勒XS105DU精密天平进行测量, 精度为0.01 mg; 铜材料硬度使用洛氏硬度计进行测量, 精度为0.1 HRB; 304不锈钢材料硬度使用维氏硬度计测量, 精度为0.01 HV; 试件的拉伸强度和拉伸曲线由力学试验机进行测量, 精度为0.01 N。

本文中的实验均重复4次以上, 以多次实验的平均值作为最终结果。相容性实验同时设计无工质充注的对照组实验, 相容性实验数据的相对变化值均指实验组与相应对照组实验结果的对比值。

2 实验结果与分析

2.1 MM热分解产物组成

通过实验确定MM热分解的主要产物成分。为获得较大质量的气态产物, 选择较高的实验温度360°C, 实验压力为2 MPa, 计算获得MM的充注量为36.0 g。实验周期为60 h。实验结束后, 先将反应装置降至室温, 再打开反应釜释放气态产物后称重。测量结果显示, 使用精度为0.5 g的电子秤无法测出实验前后的MM样品质量变化, 即气态产物的质量小于测量精度值0.5 g, 质量分数小于1.38%。实验过程中系统压力变化如图2所示。可以看出, 在实验过程中, 系统压力并未发生明显变化, 基本保持在设定值2 MPa上下, 极差值仅为设定值的0.96%, 变化幅度接近实验系统的测量误差范围。由于

图2 实验系统压力变化(360°C, 60 h)

Figure 2 The pressure changes in the test system at 360°C over 60 h

MM热分解产物均为分子质量远小于MM的小分子, 系统的压力变化幅度应该远大于气态产物的分解程度. 因此, 综合上面的实验结果, 气态产物的质量分数应远小于1%, 并不是MM热分解产物的主要部分.

使用气相色谱仪对液态样品部分进行分析, 液态样品中有明显的新的产物峰形成, 其中MM主成分的质量分数为95.39%, 相比原样品中MM的质量分数99.23%下降了3.84%, 有非常明显的分解现象产生. 结合气态产物结果, 可以认为MM的热分解产物主要为液态产物. 使用气相色谱-质谱联用仪对产物成分进行确认, 产物中所占比例最高的成分为MDM和四甲基硅烷, 另外还有少量十甲基四硅氧烷.

MM分子结构中主要的化学键为C-H键、Si-C键

2.2 不同温度下MM热分解率

明确了液态产物是主要成分后, 以液态样品中MM成分的变化来近似表征MM的整体热分解率. MM热分解率 x 的计算方法如式(4)所示:

$$x = \frac{\text{原样中MM质量分数} - \text{实验后MM质量分数}}{\text{原样中MM质量分数}} \times 100\%. \quad (4)$$

对MM在220, 240, 260, 280和300°C下的热分解率进行实验测量, 实验周期为24 h, 实验压力取1.7 MPa, 实验结果如图3所示. 可以看出, 在220°C时, MM的热分解率接近0; 从240°C开始, 已经能够清晰检出热分解产物的存在, 且随着温度上升, 分解率 x 也在升高, 300°C时已经达到1.76%.

文献[16]使用检测气态产物的方法, 在300°C下的实验中未检测到明显的热分解产物; 而本文使用检测液态产物的方法, 能够准确测量出240, 260和280°C下的热分解率. 因此, 液态产物是MM热分解产物的主要组成, 对液态产物进行检测是更为灵敏的热稳定性实验方法.

MM的临界温度是245.60°C, 而实验结果表明, MM在240°C时就已经发生明显的热分解现象, 即MM在超临界温度条件下已经发生明显的热分解现象. 因此, 如果ORC系统不能容忍MM的热分解, MM就不适

和Si-O键. 使用密度泛函方法计算其化学键离解能, 泛函选择M06-2X, 基组选择6-31+G(d,p). 计算结果表明, 这3种化学键的离解能分别为422.71, 382.39和543.86 kJ/mol. 对于分子的热分解反应, 断链反应通常是从键能最弱的化学键开始, 因此MM的热分解反应应该从Si-C键的断裂开始. 反应生成的甲基自由基作为活泼自由基, 会与母体分子进一步反应, 可能从母体分子上夺取H原子、甲基或三甲基硅原子. 从检测到的热分解产物得知, MM热分解反应最主要的产物是MDM和四甲基硅烷, 因此最有可能的反应途径为甲基从母体上夺取三甲基硅原子, 生成四甲基硅烷, 剩余的母体和另一大分子自由基结合, 生成MDM. MM可能的主要热分解途径如式(1)~(3)所示:

合使用在超临界ORC系统中.

2.3 空气对MM热稳定性的影响

MM的正常沸点为100.25°C, 其充注过程通常以液态形式充注, 容易溶解少量空气. 同时, 由于MM沸点高, 在通常的冷凝温度设置下其冷凝压力一般低于大气压, 导致冷凝器处也容易漏入空气. 因此, 有必要设计实验研究空气对MM热稳定性的影响程度. 本文的空气实验即对反应系统不进行抽真空处理, 使空气和工质同时在系统中加热反应, 其他的实验条件和操作方

图3 不同温度下MM的热分解率变化

Figure 3 The decomposition ratio of MM at different temperatures

法均不变。

240, 260和280°C时, 真空条件和空气条件下MM分解率的对比如图4所示。可以看出, 在空气存在的条件下, MM在不同温度下的分解率均有所提高, 即使在温度较低的240°C下, 分解率也由真空条件下的0.40%上升到了1.08%。因此, 空气对MM的热分解有着明显的促进作用。

对空气实验的热分解样品进行色谱-质谱联用分析, 相比于真空实验的结果, 空气实验的样品谱图中有更多的物质峰出现。可以确定, 空气实验样品中有少量环状硅氧烷生成, 这是真空条件下MM热分解实验中没有检出的产物。因此, 空气并不是简单地加速MM的分解, 同时也改变了MM的热分解机理。

2.4 MM的材料相容性研究

选择MM未发生明显热分解现象的220°C作为材料相容性实验的温度。实验前后金属材料试件的质量、硬度和拉伸强度相对变化值如表1所示。从质量变化上看, 无论是铜材料, 还是304不锈钢, 变化幅度都非常小, 没有体现出相容性问题。表面硬度的变化也与质量变化的情况相似, 铜和304不锈钢试件的硬度相对变化仅为0.14%和0.17%, 变化幅度都很小。拉伸强度方面, 铜试件的拉伸强度有0.51%的下降, 变化幅度稍大于304不锈钢材料的变化。

实验前后两种试件的拉伸曲线变化如图5所示。从图5(a)可以看出, 304不锈钢试件的实验组拉伸曲线形状和对照组基本重合, 说明304不锈钢与MM的相容性良好, 物理力学性质基本没有发生变化。而从图5(b)中可以看出, 铜试件的拉伸曲线与对照组相比在塑形变化区有一定偏差。因此, 总的来说, 304不锈钢和铜在中高温条件下与MM都有较好的相容性, 其中304不锈钢的相容性稍优于铜材料。

使用同样的实验方法, 在同样的实验条件下对另

图4 (网络版彩色)真空条件和空气条件下MM热分解率对比
Figure 4 (Color online) The decomposition ratio of MM with and without gas

一类中高温ORC常用工质正戊烷的材料相容性进行实验测量, 以便同MM进行对比。正戊烷的材料相容性实验结果如表1所示。可以看出, 金属试件在质量和表面硬度方面变化幅度都很小, 同样没有明显的相容性问题; 但是在拉伸强度方面, 则有更为明显的变化。其中304不锈钢材料的相对变化值为0.40%, 稍大于MM实验中的0.26%; 铜材料的变化幅度更为明显, 达到-2.27%, 明显高于MM实验中的-0.51%。因此, 在220°C的工作环境下, MM的材料相容性优于另一种中高温ORC常用工质正戊烷。

3 结论

以典型硅氧烷类工质MM为研究对象, 设计实验方法并搭建反应釜实验系统, 对MM的热稳定性和材料相容性进行了实验研究, 获得以下结论:

(1) 实验验证了MM热分解产物的主要成分为MDM等液态产物。根据实验产物组成, 分析出了MM热分解可能的主要反应途径。

(2) 获得了MM在220, 240, 260, 280和300°C下的热

表1 金属试件质量、硬度和拉伸强度相对变化

Table 1 The relative changes of mass, hardness and tensile strength of metal samples

参数	铜		304不锈钢	
	MM	正戊烷	MM	正戊烷
质量相对变化(%)	0.001	0.0008	0.002	-0.0004
硬度相对变化(%)	-0.14	-0.19	-0.17	0.18
拉伸强度相对变化(%)	-0.51	-2.27	0.26	0.40

分解率实验数据,发现在240°C时就能检测出明显的热分解现象,因此在超临界ORC系统中使用MM作为工质不能忽略其热稳定性问题.同时,实验研究了空气对MM热分解的影响,结果表明,空气对MM热分解有明显的促进作用,且会改变MM热分解的反应机理.

(3) 实验测量了MM在中高温条件下与金属材料304不锈钢和铜的材料相容性,结果发现,304不锈钢在质量、硬度、拉伸强度和拉伸曲线等相容性指标上的变化小于铜材料,即304不锈钢与MM在中高温下的材料相容性优于铜材料.

(4) 实验对比了MM和正戊烷在相同条件下的材料相容性差别,结果表明,在220°C条件下,MM的材料相容性优于正戊烷.

图5 (网络版彩色)304不锈钢试件(a)和铜试件(b)拉伸曲线变化
Figure 5 (Color online) Tensile curves of 304 stainless steel samples (a) and copper samples (b)

参考文献

- Yildirim D, Ozgener L. Thermodynamics and exergoeconomic analysis of geothermal power plants. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16: 6438–6454
- Tchanche B F, Lambrinos G, Frangoudakis A, et al. Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles—A review of various applications. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, 15: 3963–3979
- Strzalka R, Schneider D, Eicker U. Current status of bioenergy technologies in Germany. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 72: 801–820
- Vélez F, Segovia J J, Martín M C, et al. A technical, economical and market review of organic Rankine cycles for the conversion of low-grade heat for power generation. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16: 4175–4189
- Tartière T, Astolfi M. A world overview of the organic Rankine cycle market. *Energy Proced*, 2017, 129: 2–9
- Angelino G, Colonnadipaliano P. Multicomponent working fluids for organic Rankine cycles (ORCs). *Energy*, 1998, 23: 449–463
- Wieland C, Meinel D, Eyerer S, et al. Innovative CHP concept for ORC and its benefit compared to conventional concepts. *Appl Energy*, 2016, 183: 478–490
- Gao W, Li H W, Xu G Q, et al. Working fluid selection and preliminary design of a solar organic Rankine cycle system. *Environ Prog*, 2015, 34: 619–626
- Dai X Y, Shi L, An Q, et al. Influence of alkane working fluid decomposition on supercritical organic Rankine cycle systems. *Energy*, 2018, 153: 422–430
- Dai X Y, Shi L, An Q, et al. Thermal stability of some hydrofluorocarbons as supercritical ORCs working fluids. *Appl Therm Eng*, 2018, 128: 1095–1101
- Dai X Y, Shi L, Qian W Z. Review of the working fluid thermal stability for organic Rankine cycles. *J Therm Sci*, 2019, 28: 597–607
- Dai X Y, Shi L, An Q, et al. Screening of working fluids and metal materials for high temperature organic Rankine cycles by compatibility. *J Renew Sustain Energy*, 2017, 9: 024702
- Angelino G, Invernizzi C. Cyclic methylsiloxanes as working fluids for space power cycles. *J Sol Energy Eng*, 1993, 115: 130–137
- Fernández F J, Prieto M M, Suárez I. Thermodynamic analysis of high-temperature regenerative organic Rankine cycles using siloxanes as working fluids. *Energy*, 2011, 36: 5239–5249
- Erhart T, Götz J, Eicker U, et al. Working fluid stability in large-scale organic Rankine cycle-units using siloxanes—Long-term experiences and fluid recycling. *Energies*, 2016, 9: 422
- Preißinger M, Brüggemann D. Thermal stability of hexamethyldisiloxane (MM) for high-temperature organic Rankine cycle (ORC). *Energies*, 2016, 9: 183

Summary for “六甲基二硅氧烷作为有机朗肯循环工质的热稳定性和材料相容性”

Thermal stability and material compatibility for hexamethyldisiloxane as the working fluids of organic Rankine cycle

Xiaoye Dai^{1,2} & Lin Shi^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education of China, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: mxsl@mail.tsinghua.edu.cn

The organic Rankine cycle (ORC) is one of the most suitable methods to generate electricity for renewable energy and industrial waste heat recovery systems. High temperature ORCs have recently attracted much interest because of the improved theoretical thermal efficiency. For high temperature ORCs, the working fluids need high critical temperature, low flammability and good thermal stability. Siloxanes are considered as the promising working fluids for high temperature ORCs in previous studies because of their high critical temperature, low flammability and environmental friendliness. The thermal stability and material compatibility of working fluid is the primary limitation for the working fluid selection at high temperatures. However, the results about thermal stability and material compatibility of siloxanes are scarce in previous studies. In this paper, the thermal stability and material compatibility of siloxanes were studied with hexamethyldisiloxane (MM) as a representative fluid. A test system and an experimental method were designed to identify the compositions of decomposition products. The masses of liquid samples were measured before and after tests to confirm the mass fractions of gaseous and liquid compositions in decomposition products. Liquid decomposition products, such as octamethyltrisiloxane (MDM) and tetramethylsilane, were found to be the main decomposition products of MM. The possible decomposition paths of MM were analyzed by the results of decomposition product composition analysis. The decomposition ratios of MM at 220, 240, 260, 280 and 300°C were measured after decomposition for 24 h. The decomposition could be detected at 240°C, which was lower than the critical temperature of MM. Thus, the thermal stability of MM should be emphasized for supercritical ORCs if the decomposition of MM is unacceptable in ORC systems. The air was confirmed to have big effects on MM decomposition and could change the reaction paths of MM decomposition. Thus, air dissolved in the liquid working fluid should be removed before filling the working fluid into ORC systems. The material compatibility of MM with metal samples was measured experimentally. 304 stainless steel and copper were chosen as test metal materials and the metal samples were processed into the shapes for the tensile experiments. The experimental temperature was 220°C, which was considered as a thermal stable temperature for MM. The material compatibility experimental periods in this study were 10 days, which were long enough in previous studies. The experimental results showed that the mass and hardness relative changes in both metal samples were very small and could be negligible. However, the tensile strength changes in the copper samples were obviously bigger than those in 304 stainless steel samples. Thus, 304 stainless steel has better compatibility with MM than copper as the metal material in systems at 220°C. The material compatibility of n-pentane with metal samples at 220°C was also measured using the same test system and method to be a comparison. The results showed that the tensile strength changes in metal samples with n-pentane were much bigger than those with MM. Thus, MM exhibited better compatibility with metal materials than n-pentane at 220°C as ORC working fluids.

organic Rankine cycle (ORC), siloxane, thermal stability, material compatibility

doi: [10.1360/TB-2019-0399](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0399)