



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I575062 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：105100260

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 05 日

(51)Int. Cl. : *C09K5/02* (2006.01) *C09K5/14* (2006.01)
 F16L55/103 (2006.01) *F25D3/10* (2006.01)
 F28C3/12 (2006.01) *F28F27/00* (2006.01)

(30)優先權：2011/12/16 美國 61/576,362
 2012/02/17 美國 61/600,577
 2012/03/29 美國 61/617,536

(71)申請人：拜歐菲樂 I P 有限責任公司 (美國) BIOFILM IP, LLC (US)
 美國

(72)發明人：雷 丹尼爾 X WRAY, DANIEL X. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

WO 82/001408A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 109 頁

(54)名稱

低溫注射組成物，用於低溫調節導管中流量之系統及方法

CRYOGENIC INJECTION COMPOSITIONS, SYSTEMS AND METHODS FOR CRYOGENICALLY MODULATING FLOW IN A CONDUIT

(57)摘要

本發明提供低溫注射組成物、用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物以使至少一部分該流體之溫度降至某一溫度的方法及系統，其中低於該溫度時至少一部分該流體變成固體從而可逆地封堵該導管。亦提供用於使用加壓流體低溫劑作為熱傳遞流體自導熱金屬導管及其中所含之流體受控地移除熱能而冷卻或凍結導管及其中之流體的方法及系統。

Provided are cryogenic injection compositions, methods and systems to introduce a cryogenic injection composition into a fluid within a conduit such that at least a portion of the temperature of the fluid is reduced to a temperature below which at least a portion of the fluid becomes a solid thereby reversibly plugging the conduit. Also provided are methods and systems for cooling or freezing a conduit and a fluid therein using a pressurized fluid cryogen as a thermal transfer fluid for controlled removal of thermal energy from a thermal conducting metal conduit and a fluid contained therein.

指定代表圖：

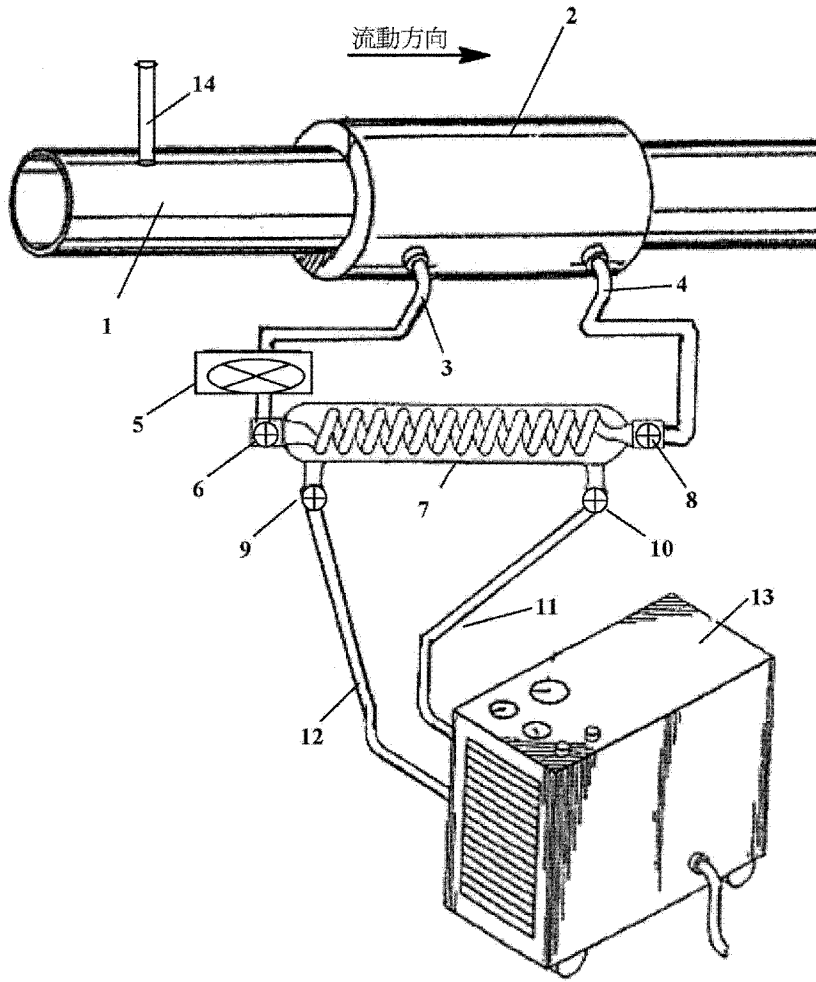


圖 1

符號簡單說明：

- 1 . . . 導管
- 2 . . . 與導管 1 熱連
通之夾套
- 3 . . . 冷供應口
- 4 . . . 溫熱返回排出
孔
- 5 . . . 泵
- 6 . . . 閥
- 7 . . . 致冷單元之蒸
發器室
- 8 . . . 閥
- 9 . . . 閥
- 10 . . . 閥
- 11 . . . 連接蒸發器
室 7 與致冷單元 13 之
管道或管路
- 12 . . . 連接蒸發器
室 7 與致冷單元 13 之
管道或管路
- 13 . . . 致冷單元
- 14 . . . 注射器

發明摘要

※ 申請案號： 105100260 (由 101145569 分著1)

※ 申請日： 101.12.5

※IPC 分類：C09K 5/02 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

F16L 55/103 (2006.01)

F25D 3/10 (2006.01)

F28C 3/2 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

低溫注射組成物，用於低溫調節導管中流量之系統及方法

CRYOGENIC INJECTION COMPOSITIONS, SYSTEMS AND METHODS

FOR CRYOGENICALLY MODULATING FLOW IN A CONDUIT

【中文】

本發明提供低溫注射組成物、用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物以使至少一部分該流體之溫度降至某一溫度的方法及系統，其中低於該溫度時至少一部分該流體變成固體從而可逆地封堵該導管。亦提供用於使用加壓流體低溫劑作為熱傳遞流體自導熱金屬導管及其中所含之流體受控地移除熱能而冷卻或凍結導管及其中之流體的方法及系統。

【英文】

Provided are cryogenic injection compositions, methods and systems to introduce a cryogenic injection composition into a fluid within a conduit such that at least a portion of the temperature of the fluid is reduced to a temperature below which at least a portion of the fluid becomes a solid thereby reversibly plugging the conduit. Also provided are methods and systems for cooling or freezing a conduit and a fluid therein using a pressurized fluid cryogen as a thermal transfer fluid for controlled removal of thermal energy from a thermal conducting metal conduit and a fluid contained therein.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 導管
- 2 與導管 1 熱連通之夾套
- 3 冷供應口
- 4 溫熱返回排出孔
- 5 泵
- 6 閥
- 7 致冷單元之蒸發器室
- 8 閥
- 9 閥
- 10 閥
- 11 連接蒸發器室 7 與致冷單元 13 之管道或管路
- 12 連接蒸發器室 7 與致冷單元 13 之管道或管路
- 13 致冷單元
- 14 注射器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

低溫注射組成物，用於低溫調節導管中流量之系統及方法

CRYOGENIC INJECTION COMPOSITIONS, SYSTEMS AND METHODS
FOR CRYOGENICALLY MODULATING FLOW IN A CONDUIT

相關申請案

【0001】 主張 2012 年 3 月 29 日申請之 Daniel X. Wray 之題為「METHODS OF CRYOGENICALLY MODULATING FLOW IN A CONDUIT」的美國臨時申請案第 61/617,536 號及 2012 年 2 月 17 日申請之 Daniel X. Wray 之題為「CRYOGENIC INJECTION COMPOSITIONS, SYSTEMS AND METHODS FOR CRYOGENICALLY MODULATING FLOW IN A CONDUIT」的美國臨時申請案第 61/600,577 號及 2011 年 12 月 16 日申請之 Daniel X. Wray 之題為「CRYOGENIC INJECTION COMPOSITIONS, SYSTEMS AND METHODS FOR CRYOGENICALLY MODULATING FLOW IN A CONDUIT」的美國臨時申請案第 61/576,362 號的優先權權益。

【0002】 在允許時，各上述申請案之標的以全文引用的方式併入本文中。

【技術領域】

【0003】 本發明大體上係關於可逆地調節穿過導管之流體的流量。本發明提供組成物、用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物以使至少一部分該流體之溫度降至某一溫度的方法及系統，其中低於該溫度時至少一部分該流體變成固體從而可逆地封堵該導管。亦提供可逆地阻止導管中之

流動的方法。亦提供用於使用加壓流體低溫劑作為熱傳遞流體自導熱金屬導管及其中所含之流體受控地移除熱能而冷卻或凍結導管及其中之流體的方法及系統。

【先前技術】

【0004】 金屬導管（諸如氣體、水及油管道）可能由於老化、疲勞、腐蝕、濫用、疏忽及在可能使管道斷裂或破裂之環境、自然力下使用時而發生故障。過往曾進行諸多嘗試以提供堵塞或封堵承載氣體、水或油之破裂導管（諸如管道）以允許對破裂導管進行修復的有效方法。舉例而言，美國專利第 5,778,919 號描述可充氣堵塞物，其可置放於管道中且被充氣而阻止氣體在修復管道時流過管道。美國專利第 6,568,429 號描述可充氣封堵物，其可用於隔離導管之指定部分。美國專利第 4,013,097 號描述一種阻塞管道中流體之流量的設備，其中該設備含有可充氣囊狀物。將該裝置安置在管道內且對囊狀物充氣，從而密封管道。美國專利第 6,041,811 號描述一種用於在管道中形成冰障之機械封堵物。美國專利第 4,370,862 號描述一種用於凍結一段大直徑流體傳輸線中之一部分液體的設備及方法，其包括施用可回應於自傳輸線傳遞熱而蒸發的液體冷卻流體。

【0005】 此等及其他已知介入系統之缺陷包括與已知井介入技術有關且尤其與海底井中之介入有關的時間及成本，以及導管可能的斷裂或損壞。

【0006】 因此，需要允許可逆地封堵或阻止流體流過導管之組成物、方法及裝置。

【發明內容】

【0007】 本文之目的之中有提供用於可逆地封堵或阻止流體流過導管之組成物、方法及裝置。

【0008】 提供用於自導熱金屬導管及其中所含之流體移除熱能的冷卻及凍結系統及方法。該系統允許當場形成可阻止流體流過導管之可逆封堵物。本文所述之裝置、系統及方法包括一用於自導管中流動之流體進行有效熱傳遞從而快速形成流體之凍結封堵物的有效散熱器。

【0009】 提供組成物、用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物以使至少一部分該流體之溫度降至某一溫度的方法及系統，其中低於該溫度時至少一部分該流體變成固體從而可逆地封堵該導管。

【0010】 亦提供用於使用加壓流體低溫劑作為熱傳遞流體自導熱金屬導管及其中所含之流體受控地移除熱能而冷卻或凍結導管及其中之流體的方法及系統。

【0011】 本文提供含有流體低溫劑及粒子之低溫注射組成物。該等粒子可包括選自以下之材料或由選自以下之材料製成：金屬、玻璃、塗佈金屬之玻璃、氧化物、塑膠、塗佈金屬之塑膠、陶瓷、可麗耐 (corian)、矽藻土、玻璃纖維、泡沫玻璃、石膏、菱鎂礦、氧化鎂纖維、礦物纖維、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠、發脹聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、二氧化矽、熔融二氧化矽、非晶形二氧化矽、蛭石、碎石及砂子及其組合。粒子可含有導熱材料或由導熱材料製成或已經導熱材料塗佈，該導熱材料諸如有銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、銻、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。粒子可由氧化物製成或含有氧化物或已經氧化物塗佈，該氧化物諸如有以下項

之氧化物：氧化鋁、鋁、鋇、鉍、鉍、鉻、鈷、銅、釷、鐵、鎂、錳、鉬、鎳、鈮、二氧化矽、矽、銀、鉍、鈦、錫、鈦、鎢、鈳、鈮、鋅、氧化鋅或鋅或其組合。

【0012】 亦提供低溫注射組成物，其含有由具有高比熱之材料製成或含有該材料的粒子，該材料諸如有石墨（包括多孔石墨及燒結石墨）、熔融二氧化矽、研磨花崗岩、銀、金、鎢、鋅、銅及鐵。粒子可具有允許粒子可懸浮或易於再懸浮於注射組成物中之密度。粒子可為空心的。粒子可為直徑小於 100 μm 、諸如直徑為 1 μm 至 10 μm 之微粒子。粒子可為奈米粒子，諸如直徑小於 1000 nm。粒子可具有任何形狀，諸如選自以下之形狀：立方形、片狀、顆粒狀、圓柱形、環狀、棒狀、針狀、稜柱形、圓盤狀、纖維狀、金字塔形、球狀、球形、長球形、扁球形、橢球形、卵形及無規非幾何形狀及此等形狀之組合。

【0013】 本文所提供之低溫注射組成物可含有具有均勻表面幾何形狀或具有不均勻表面幾何形狀（諸如參差不齊或粗糙之表面）或其組合之粒子。粒子之比表面積可在 0.1 m^2/g 或約 0.1 m^2/g 至 500 m^2/g 或約 500 m^2/g 範圍內。低溫注射組成物中粒子之含量以低溫注射組成物之重量計可在 0.05% 或約 0.05% 至 90% 或約 90% 範圍內。粒子可具有單峰式或雙峰式或多峰式粒徑分佈。

【0014】 亦提供含有可在冷於 -100°C 之溫度下沸騰的液體低溫劑的低溫注射組成物。低溫劑可選自液態氮、液態氧、液態氫、液態氬、液態甲烷、液態天然氣、液態氫、液態氧化亞氮、液態二氧化碳、液態氟氯烷及其組合。以注射組成物之重量計，可存在在 1% 至 99% 範圍內之量的低溫

劑。低溫注射組成物亦可包括溶劑。溶劑可選自乙醛、丙酮、乙腈、丙烯醛、苯、苯甲腈、溴-苯、丁醇、乙酸丁酯、正丁胺、第三丁胺、丁基溴、卡必醇乙酸酯、二硫化碳、四氯化碳、氯苯、氯仿、環己烷、環己酮、環戊烷、間二氯苯、鄰二氯苯、二乙基卡必醇、乙醚、二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙基溴、乙二醇、乙基甲基酮、甘油、庚烷、庚酮、己烷、己醇、1,5-己二烯、乙酸異戊酯、異辛烷、異戊烷、異丙醇、甲醇、甲基環己烷、硝基乙烷、硝基甲烷、正辛烷、辛醇、異戊烷、間戊烷、丙醇、丙二醇、吡啶、甲苯、噻吩、三氯乙烯、間二甲苯、對二甲苯及其組合。溶劑可含有水。

【0015】 本文亦提供用於調節含有流體之導熱導管之熱能的熱傳遞系統。熱傳遞系統可包括液體低溫劑熱傳遞流體；一與該導管熱連通之夾套；一泵；一致冷裝置；及該液體低溫劑熱傳遞流體所流經之一迴路。一種例示性熱傳遞系統展示於圖 1 中。在本文所提供之熱傳遞系統中，含有熱傳遞流體之迴路與致冷裝置熱連通。迴路可經組態以使其通過致冷裝置之蒸發器室或由該蒸發器室包封。熱傳遞系統之泵使液體低溫劑熱傳遞流體循環通過夾套且通過致冷裝置之蒸發器室。夾套可包括導熱材料之熱傳遞表面，該導熱材料諸如有銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、鈹、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼、鋁及其任何組合或合金。本文所提供之熱傳遞系統亦可包括一用於向導管中之流體中引入本文所提供之低溫注射組成物的注射器。

【0016】 亦提供暫時阻止管道中之流體流動的方法，該等方法包括以下步驟：啟動一連接於管道之本文所述之熱傳遞系統以使其與管道之至少

一部分熱接觸；及啟動一注射器，其被啟動時向管道中之流體中引入本文所提供之低溫注射組成物，其中熱傳遞系統及注射低溫注射組成物可移除足夠熱能以使管道中之流體形成阻止流體流過管道之封堵物。注射器可經安置以使得向導管內之流體中引入低溫注射組成物在該流體到達管道的連接熱傳遞系統之夾套之區域前冷卻該流體。熱傳遞系統一般啟動足夠時間以形成阻止流體流過導管之流體之凍結封堵物，且可維持作用中狀態以維持流體之凍結封堵物牢固地附著於管道之內壁，從而阻止流體流過管道中之封堵物。

【0017】 在本文所提供之方法中，熱傳遞系統之夾套可連接於完好的導管且在導管發生故障或破壞之情況下熱傳遞系統可作為緊急關閉機構被啟動以阻止導管中之流動。夾套亦可連接於已破壞或破裂之導管且熱傳遞系統可作為緊急關閉機構被啟動。為使封堵物熔融，該等方法可包括以下操作作為一步驟：提高夾套之溫度以使其向導管提供熱能，從而熔融凍結封堵物且恢復流體通過管道之流動。

【0018】 亦提供暫時阻止油井中油之流動的方法，其包含以下步驟：啟動一連接於油井中生產管筒之一部分的本文所述之熱傳遞系統之夾套以使夾套與生產管筒之至少一部分熱接觸；及啟動一連接於生產管筒之一部分的注射器，以使得在被啟動時注射器向生產管筒中之油中引入本文所提供之低溫注射組成物，其中向油中注射本文所提供之低溫注射組成物在油與生產管筒之夾套所連接之區域接觸前降低油溫度，且熱傳遞裝置自油或其成分提取足夠熱能，從而發生凍結且形成封堵物，其可逆地附著於生產管筒之側壁。

【0019】 本文提供用於調節導管中流體之流量的方法。該等方法包括以下步驟：啟動一附著於導管之至少一部分的熱傳遞系統以自導管及導管內之流體移除熱能；及啟動一附著於導管之注射裝置以向導管內之流體中引入選自表面活性劑、低溫劑及含有導熱材料之粒子的凍結珠粒或其組合的材料。向導管內之流體中注射該材料向導管內之流動流體中引入負熱能或降低流體中之熱能，從而使流體之至少一部分發生沈澱或凍結，從而減少或消除流體通過該導管之流量。

● 【0020】 在本文所提供之方法中，注射裝置可向導管內之流體中引入低溫劑或界面活性劑或其組合。注射裝置亦可同時或依序向導管內之流體中引入含有導熱材料之粒子的凍結珠粒。凍結珠粒含有導熱材料之粒子及凍結溶劑。該溶劑可經選擇而具有低於在導管內流動之流體之初始溫度的熔點，使得當向導管內之流體中引入凍結珠粒時，凍結溶劑熔融，從而自導管內之流體排出熱能。凍結溶劑塗層中可包括之例示性溶劑包括乙醛、丙酮、乙腈、丙烯醛、苯、苯甲腈、溴-苯、丁醇、乙酸丁酯、正丁胺、第三丁胺、丁基溴、卡必醇乙酸酯、二硫化碳、四氯化碳、氯苯、氯仿、環己烷、環己酮、環戊烷、間二氯苯、鄰二氯苯、二乙基卡必醇、乙醚、二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙基溴、乙二醇、乙基甲基酮、甘油、庚烷、庚酮、己烷、己醇、1,5-己二烯、乙酸異戊酯、異辛烷、異戊烷、異丙醇、甲醇、甲基環己烷、硝基乙烷、硝基甲烷、正辛烷、辛醇、異戊烷、間戊烷、丙醇、丙二醇、吡啶、甲苯、噻吩、三氯乙烯、水、間二甲苯、對二甲苯及其組合。

● 【0021】 珠粒可包括表面活性劑。表面活性劑可選自陰離子界面活性

劑、陽離子界面活性劑、兩性離子界面活性劑、非離子界面活性劑及聚矽氧界面活性劑或其組合。當珠粒之凍結溶劑熔融時，釋放導熱材料之粒子，從而在流體中產生成核位點且在流體溫度及黏度上產生局部調節。導熱材料之粒子可包括選自以下之材料：碳纖維、碳奈米結構（例如碳奈米管、碳巴克球（buckyball）、碳奈米帶及碳奈米線及其組合）、聚乙炔纖維、鋁碳化矽、鋁石墨、氮化鋁、氮化矽陶瓷及其組合。導熱材料之粒子可包括選自以下之材料：銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、石墨、銀、銻、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鎢、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。導熱材料之粒子可包括氧化物，其選自以下項之氧化物：氧化鋁、鋁、鋇、鈹、鈾、鉻、鈷、銅、鈳、鐵、鎂、錳、鉬、鎳、鈮、二氧化矽、矽、銀、鈾、鈷、錫、鈦、鎢、鈳、鈹、鋅、氧化鋯或鋯或其組合。詳言之，凍結珠粒可含有碳奈米管或聚乙炔纖維或其組合及凍結乙醇。粒子可為空心的或可包括包埋氣體以產生浮力。

【0022】 導熱材料之粒子的直徑可小於 100 μm 、或為 1 μm 至 10 μm 、或直徑可小於 1000 nm。導熱材料之粒子可具有任何形狀，諸如立方形、片狀、顆粒狀、圓柱形、環狀、棒狀、針狀、稜柱形、圓盤狀、纖維狀、金字塔形、球狀、球形、長球形、扁球形、橢球形、卵形及無規非幾何形狀及此等形狀之組合。導熱材料之粒子可具有均勻表面幾何形狀（諸如光滑表面）或可具有不均勻表面幾何形狀（諸如粗糙或參差不齊之表面）。

【0023】 向導管內之流體中釋放導熱材料之冷粒子可使導管內之流體的至少某一部分沈澱於導管壁上或沈澱於附著於導管壁之先前凍結的流體上。釋放導熱材料之冷粒子亦可使流體之至少某一部分沈澱於粒子上而

形成塗佈粒子，繼而使塗佈粒子沈澱於導管壁上或沈澱於附著於導管壁之先前凍結的流體上。

【0024】 熱傳遞系統可包括此項技術中已知之任何熱傳遞系統。例示性熱傳遞系統可包括一可拆卸外殼，其具有用於封閉導管之一部分的側部及與該導管部分之相對端以密封關係嚙合的端部，當組裝在導管周圍時該等側部及端部界定一冷卻室，該冷卻室在藉由自致冷劑供應模組排出低溫劑至腔室中而被填充時可操作，此限定一定體積之低溫劑，其中至少一部分以其液相與由外殼封閉之導管部分的外表面緊密接觸，該可拆卸外殼包括一容許低溫劑自致冷劑供應模組進入冷卻室的入口及一用於自冷卻室排出用過之低溫劑的排出口。該可拆卸外殼之側部可包括一第一圓柱形半殼及一第二圓柱形半殼，該第一半殼及該第二半殼各包括縱向延伸之凸緣部分，其共同起作用以允許該等半殼彼此配對嚙合而形成封閉結構，該外殼之端部包含徑向延伸之凸緣部分以與由外殼封閉之導管部分之相對端配對嚙合。

【0025】 側部及端部進一步可包括一熱絕緣層以使冷卻室熱絕緣。熱絕緣層可包括選自以下之材料：聚胺基甲酸酯發泡體、瀝青、水泥、黏土、混凝土、經陶瓷填充之可麗耐、軟木、棉絨絕緣材料、矽藻土、環氧樹脂、玻璃纖維、泡沫玻璃、玻璃珠或珠粒、玻璃絨、石膏、菱鎂礦、氧化鎂絕緣材料、礦物絕緣材料、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠絕緣材料、發脹聚苯乙烯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、砂子、矽氣凝膠、苯乙烯發泡體、胺基甲酸酯發泡體、蛭石及乙烯酯及其組合。

【0026】 入口可包括一容許低溫流體流入冷卻室之第一區域中的第

一入口及一容許低溫劑流入冷卻室之第二區域中的第二入口。入口亦可在連接於入口之冷卻室內包括一流體分配集管，該集管中安置有多個流體排出開口且與該入口流體連通，其中該等流體排出開口向冷卻室之第一及第二區域中及向導管在第一及第二冷卻室區域內之封閉表面上排出多股該低溫劑。

【0027】 熱傳遞系統可包括一致冷劑供應模組。致冷劑供應模組可包括一含有一批低溫劑之儲集器；用於在儲集器與入口之間提供流體連通的管道或管路；用於控制低溫劑流入冷卻室中之速率的閥；用於在儲集器與注射裝置之間提供流體連通的管道或管路；及用於控制低溫劑流至注射裝置之速率的閥。低溫劑可選自液態氫、液態氮、液態氧、液態氬、液態氦、液態甲烷、液態天然氣、液態氧化亞氮、液態二氧化碳、液態氟氯烴及其組合。

【0028】 熱傳遞系統可包括一致冷系統，其含有一壓縮機、一冷凝器、一過濾乾燥器及一熱交換單元。壓縮機可為往復式壓縮機、旋轉壓縮機、螺桿壓縮機、渦旋壓縮機或此等壓縮機中任一者之組合。熱傳遞系統可包括一致冷系統，其包括一蒸氣壓縮致冷系統、一熱交換單元、一磁性致冷單元、一低溫冷卻及吸收系統或其組合。

【0029】 導管內之流體可包括經由導管或管道輸送之任何流體。流體可為液體、氣體或其組合。例示性液體流體為烴，諸如油井之石油或原油或產出油。產出油典型地可含有一定量之水。因此，流體可僅包括原油或包括原油與水之組合。導管可為管道，諸如表面管道、埋設管道或海下管道（包括海底管道）。

【0030】 注射裝置可包括兩個或兩個以上注射器。注射裝置可向導管內之流體中同時或連續注射界面活性劑及低溫流體。注射裝置可向導管內之流體中同時或連續注射界面活性劑及包含含有導熱材料之粒子的凍結珠粒的低溫注射組成物。

【0031】 經啟動之熱傳遞系統及經啟動之注射裝置移除足夠熱能以使管道中之流體形成封堵物而阻止流體流過封堵物，從而暫時阻止流體流過導管。熱傳遞系統及注射裝置可連接於完好的導管且熱傳遞系統及注射器可經啟動而阻止導管中之流動，以便對導管執行常規維護。熱傳遞系統及注射裝置可連接於完好的導管且在導管發生故障或破壞之情況下熱傳遞系統及注射器可作為緊急關閉機構被啟動以阻止導管中之流動。熱傳遞系統及注射裝置可連接於已破壞或破裂之導管且熱傳遞系統及注射器可作為緊急關閉機構被啟動。

【0032】 本文所提供之方法進一步可包括鑑別導管中之破壞位點；將熱傳遞系統連接於管道在破壞前之完好區域；在熱傳遞系統之前連接注射裝置；及啟動熱傳遞系統及注射裝置直至形成流體之凍結封堵物，其阻止流體流過管道。

【0033】 在本文所提供之方法中，尤其在可形成能阻止流體流過導管之凍結封堵物的方法中，該方法進一步可包括以下操作作為一步驟：提高熱傳遞系統之溫度以向導管傳遞熱能，從而至少部分地熔融凍結封堵物且自導管壁釋放封堵物之至少一部分，從而恢復流體通過導管之流動。

【0034】 根據以下實施方式，本文所述之組成物、系統及方法的其他目的、特徵及優點對於熟習此項技術者而言將變得顯而易見。然而，應瞭

解，該實施方式儘管說明了本文所述之裝置、系統及方法的某些具體實例，但僅以例證而非限制之方式而給出。在不背離本發明之精神的情況下可在本發明範疇內進行諸多修改及變更。

【圖式簡單說明】

【0035】

圖 1 為熱能傳遞系統之一個具體實例的示意圖。

項目 1 為導管。

項目 2 為與導管 1 熱連通之夾套。

項目 3 為冷供應口。

項目 4 為溫熱返回排出孔。

項目 5 為泵。

項目 6、8、9 及 10 為閥。

項目 7 為致冷單元之蒸發器室。

項目 11 及 12 為連接蒸發器室 7 與致冷單元 13 之管道或管路。

項目 13 為致冷單元。

項目 14 為注射器。

【實施方式】

【0036】 A. 定義

【0037】 除非另外定義，否則本文所用之所有技術及科學術語具有與熟習本發明所屬技術者通常所瞭解相同之含義。

【0038】 除非另外說明，否則本文整個揭示內容中所提及之所有專利、專利申請案、已公開申請案及公開案、網站及其他已公開材料以全文

引用的方式併入本文中。倘若本文之術語存在多個定義，則以此部分之定義為準。若參考 URL 或其他如此的識別碼或位址，應瞭解該等識別碼可變化且網際網路上之特定資訊可變化不定，但可藉由搜尋網際網路而發現等效資訊。對其進行參考證明該資訊之可用性及公眾傳播性。

【0039】 除非上下文明確另外規定，否則如本文所用之單數形式「一 (a/an)」及「該 (the)」包括複數個指示物。

【0040】 如本文所用，範圍及量可表示為「約 (about)」某一特定值或範圍。「約」亦包括精確量。因此，「約 5% (about 5 percent)」意謂「約 5% (about 5 percent)」以及「5% (5 percent)」。「約」意謂在所欲應用或目的之典型實驗誤差之內。

【0041】 如本文所用之「視情況 (optional)」或「視情況地 (optionally)」意謂隨後所述之事件或情形發生或不發生，且該描述包括該事件或情形發生之情況及該事件或情形不發生之情況。舉例而言，某一系統中視情況存在之某一成分意謂該成分可能存在或可能不存在於該系統中。

【0042】 如本文所用之術語「粒子 (particle)」指一種小物質，其可由任何材料構成，諸如金屬（例如導熱金屬，包括銀、金、銅、鐵及鋁）、氧化鋁、二氧化矽、砂子、玻璃、塗佈金屬之玻璃、塗佈金屬之塑膠或其組合，且可具有任何形狀，包括立方形、片狀、顆粒狀、圓柱形、環狀、棒狀、針狀、稜柱形、圓盤狀、纖維狀、金字塔形、球狀、球形、長球形、扁球形、橢球形、卵形及無規非幾何形狀。粒子可為各向同性或各向異性的。典型地，粒子之直徑或寬度或長度可小於 100 微米，典型地為 1 nm 至 10 微米。

【0043】 如本文所用之術語「直徑 (diameter)」指作為此項技術中所知術語之直徑，且包括各向異性粒子之寬度或長度的量測值。如本說明書中所用，直徑指 D90 直徑，其意謂 90% 粒子之直徑為此值或此值以下。

【0044】 如本文所用之「奈米粒子 (nanoparticle)」指特徵長度（例如直徑）在約 1 nm 至約 1,000 nm 範圍內之粒子。奈米粒子之特徵長度可小於 100 nm。在其他具體實例中，奈米粒子之特徵長度可小於 300 nm、500 nm、700 nm 或小於 900 nm。

【0045】 如本文所用之「微粒子 (microparticle)」指特徵長度大於 1,000 nm 且小於約 10 微米之粒子。

【0046】 如本文所用之「D50」指粒徑之中位值。舉例而言，若 D50 = 1 μm ，則有 50% 粒子大於 1 μm 且 50% 小於 1 μm 。

【0047】 如本文所用之「D90」指 90% 粒徑值。舉例而言，若 D90 = 1 μm ，則 90% 粒子小於 1 μm 。

【0048】 除非另外規定，否則在實施例及本發明中，所有份數及百分比以重量計 (wt%)，且所有溫度以 $^{\circ}\text{C}$ 為單位。

【0049】 如本文所用之「比表面積 (specific surface area)」係定義為總粒子表面積與總粒子體積之比率。

【0050】 如本文所用之「導管 (conduit)」為用於傳送流體之通道、管路、管子或管道。

【0051】 如本文所用之「流體 (fluid)」指氣體、液體、超臨界流體及流動之材料，視情況含有溶解之物質、溶劑化物質及/或微粒物質。流體亦指一起存在之不同類型的多種流體。在此情形下，流體指任何形式之液

體或可泵送材料，諸如氣體、石油、鑽井液、水泥、混凝土或樹脂覆膜砂（resin coated sand）。

【0052】 如本文所用之術語「熱能（thermal energy）」指產生熱之能量。

【0053】 如本文所用之「熱連通（thermal communication）」指相接觸或由可傳輸熱能之介質所整體連接之主體之間的熱傳遞。該連通一般涉及輻射、傳導、對流或其組合。熱連通可涉及流體連通（例如對流或傳導）或可能不涉及流體連通（例如輻射）。

【0054】 如本文所用之術語「熱接觸（thermal contact）」指一種配置，其提供自一個表面至另一表面之良好熱連通，但並不一定指出兩個表面之間不存在中間層。術語「熱接觸」包括一個成分與另一成分之間使得該等成分之間可相對有效地進行熱傳遞的任何偶聯。該等成分可彼此直接熱接觸，或其可間接接觸（諸如經由導熱層、區塊或導管）。

【0055】 如本文所用之術語「熱傳遞（thermal transfer）」指由一個物件向另一物件傳送熱能。

【0056】 如本文所用之「熱傳遞裝置（thermal transfer device）」為向其熱連通之物件傳送熱能的裝置。

【0057】 如本文所用之「流體連通」指涉及流體傳遞之連通。流體連通可涉及熱連通（例如自一個點向另一點傳遞流體，其中兩個點不處於相同溫度下）或可能不涉及熱連通（例如自一個點向另一點傳遞流體，其中兩個點處於相同溫度下）。

【0058】 如本文所用之術語「冷卻速率（cooling rate）」指自物件移除

熱能之快慢程度。冷卻速率值可藉由將開始冷卻時之溫度與最終冷卻溫度之間的差值除以自開始冷卻起達到最終冷卻溫度之時間而獲得。一般而言，冷卻速率指物件隨時間發生之溫度降低。冷卻速率可藉由控制自物件移除熱能之速率來調整。熱交換之詳情為熟習此項技術者所熟知。

【0059】 如本文所用之術語「低溫劑 (cryogen)」指沸點低於 -25°C 之任何物質。例示性低溫劑包括液態氮、液態氧化亞氮、液態甲烷、液態天然氣或液態或固態二氧化碳、氯二氟-甲烷或 Freon[®]，或熟習此項技術者通常已知之具有高熱能傳遞能力及低沸點之諸多其他致冷劑或流體。低溫劑在施用於物件時可容易地誘導溫度差異。

【0060】 如本文所用之術語「低溫劑液體 (cryogen liquid)」指呈液相之低溫流體。在一些情況下，低溫液體為正常沸點低於 238°F (-150°C) 之液化氣體。舉例而言，液態氫之沸點為 302.6°F (-185.9°C) 且液態氮之沸點為 321°F (-196°C)。

【0061】 如本文所用之術語「低溫 (cryogenic)」指冷卻介質可在 -40°C 或更冷之溫度下使用。

【0062】 如本文所用之術語「導熱 (thermally conductive)」指某一材料向另一材料或經由自身傳遞或傳送熱能或熱之特性。因此，導熱材料易於藉由傳導、對流或輻射向另一材料或經由自身傳遞熱能。在一些情況下，導熱材料之熱導率為至少 $1 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$ 且通常大於 $1 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$ 。

【0063】 如本文所用之術語「不導熱 (thermally non-conductive)」指某一材料不能向另一材料或經由自身傳遞或傳送熱能或熱。因此，不導熱材料不易向另一材料或經由自身傳遞熱能。不導熱材料為熱絕緣材料。在

一些情況下，不導熱材料之熱導率小於 $1 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ 。

【0064】 如本文所用之「熱導率」 λ_1 係定義為在所施加之溫度梯度影響下，每單位時間橫穿單位厚度及橫截面積之介質的熱量。 λ_1 值通常在 $250\text{-}400 \times 10^6 \text{ cal/cm s K}$ 範圍內，但一些具有高締合度（諸如可因氫鍵鍵結而出現）之液體具有較高傳導率。用於量測熱導率之裝置為此項技術中所熟知（例如美國專利第 4,283,935 號）。熱導率為由於單位溫度梯度，在單位時間內，在穩定條件下，沿垂直於單位面積之表面的方向傳輸的熱量。

● 【0065】 如本文所用之術語「致冷（refrigeration）」指自物件或流體（氣體或液體）移除熱。

【0066】 如本文所用之術語「致冷劑（refrigerant）」指適用於冷卻應用之任何熱傳遞介質，尤其流體介質。致冷劑可為呈液相之低溫流體，諸如液體氫或液體氮。

● 【0067】 如本文所用之術語「原油（crude oil）」或「石油（petroleum）」指自土壤表面下方回收且仍未經處理或未經精製之油。原油一般含有主要為戊烷與較重烴之混合物，其可能污染有硫化物，自地下儲集層在井中回收或可回收，且在量測或估計其體積之條件下一般為液體。原油在密度為 900 kg/m^3 或大於 900 kg/m^3 時稱作「重質」，且在密度小於 900 kg/m^3 時稱作「輕質」或「常規（conventional）」。

【0068】 如本文所用之術語「上游（upstream）」指物件相對於流體流之位置在朝向參考點之方向上。舉例而言，安置在熱交換單元上游之流動迴路中的物件在熱交換單元之流體進入熱交換單元之側。

【0069】 如本文所用之術語「下游（downstream）」指物件相對於流

體流之位置在遠離參考點之方向上。舉例而言，安置在熱交換單元下游之流動迴路中的物件在熱交換單元之流體離開熱交換單元之側。

【0070】 如本文所用之術語「熱監測單元 (thermal monitoring unit)」指一種溫度感測器。

【0071】 如本文所用之術語「以組成物之重量計的% (% based on the weight of the composition)」指質量%或 (w/w) %。

【0072】 如本文所用之術語「比熱 (specific heat)」或「比熱容 (specific heat capacity)」指使單位質量物質之溫度改變 1 度所需之熱量。恆壓比熱被表示為 c_p 且恆容比熱被表示為 c_v 。比熱一般以 $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 來闡述。

【0073】 如本文所用之術語「熔化熱 (heat of fusion)」指在不提高溫度之情況下使單位質量固體在其熔點下轉化為液體所需之熱量。

【0074】 如本文所用之術語「昇華熱 (heat of sublimation)」指使固體在恆壓下不經液相直接轉化為氣體所需之能量。

【0075】 如本文所用之術語「表面活性劑 (surface active agent)」指在添加至液體中時改變該液體在表面處之特性的化學品，尤其有機化學品。該液體可為任何流體。

【0076】 如本文所用之術語「界面活性劑 (surfactant)」指吸附在空氣/水、油/水及/或油/水界面處從而實質上降低其表面能之表面活性劑分子。術語「清潔劑 (detergent)」通常可與術語「界面活性劑」互換使用。界面活性劑一般視表面活性部分之電荷而分類，且可分為陽離子、陰離子、非離子及兩性界面活性劑。

【0077】 界面活性劑可因其具有親水性 (喜水、疏脂、疏油) 與疏水

性（厭水、親脂、親油）部分而呈兩性。該分子之疏水性部分為非極性，且可含有脂族或芳族烴殘基或其組合。界面活性劑之親水性部分可包括可與水、羥基、羧基及離子基團強烈相互作用之極性基團。由於其具有雙重性質，因此表面活性劑能夠在溶液中形成獨特界面活性劑結構（例如微胞、混合微胞及小泡），其趨向於最小化或消除其疏水性部分與水性環境之間的接觸。在一些情況下，表面活性劑可提供能使油脂、油、烴溶解或增溶之基本上疏水性的核心。

● 【0078】 如本文所用之術語「聚矽氧乳化劑（silicone emulsifier）」或「聚矽氧界面活性劑（silicone surfactant）」指包括至少一個 Si 原子之表面活性劑。術語「聚矽氧乳化劑（silicone emulsifier）」包括含有一聚合主鏈之有機矽氧烷聚合物，該聚合主鏈包括可具有環狀、直鏈或分支鏈重複單元之重複矽烷氧基單元，例如二烷基矽烷氧基單元，諸如二甲基矽烷氧基單元。有機矽氧烷之親水性部分一般可藉由用可賦予分子之一部分親水性的基團在聚合主鏈上進行取代來獲得。親水基團可在聚合有機矽氧烷之末端上或在聚合物之任何一或多個重複單元上進行取代。一般而言，經修飾聚二甲基矽氧烷之重複二烷基矽烷氧基（諸如二甲基矽烷氧基）單元由於具有甲基而在性質上為親脂性的，且賦予分子親脂性。另外，較長鏈烷基、羥基-聚伸丙氧基或其他類型的親脂性基團可在矽烷氧基主鏈上進行取代以進一步賦予親脂性及有機相容性。若分子之親脂性部分完全或部分歸因於特定基團，則此親脂性基團可在聚合物之末端或聚合物之任何一或多個重複單元上進行取代。

● 【0079】 B. 低溫注射組成物

【0080】 共同擁有之同在申請中的美國專利申請案 13/161,411（作為美國專利申請公開案第 20110308259 號公開，其全部揭示內容以引用的方式併入本文中）描述了用於自導熱金屬導管提取熱能之方法、裝置及系統。在美國專利申請案 13/161,411 中所述之一些具體實例中，將低溫劑注射於導管內之流體中以提高自導管內之流體耗散熱能之速率。

【0081】 本文提供一種低溫注射組成物，其含有流體低溫劑及粒子，諸如導熱材料之粒子，包括含有凍結溶劑及導熱材料之粒子的凍結珠粒，該注射組成物改良自導管內之流體移除熱能的效果。相較於僅注射低溫劑所觀察之結果，引入該低溫注射組成物可提高自導管內之流體耗散熱能之速率。低溫注射組成物中之粒子可降低與液體低溫劑（諸如液體氫、液體氮及液體氦）有關之萊頓弗羅斯特效應（Leidenfrost effect）。萊頓弗羅斯特效應為在液體中觀察到之現象，其中該液體與顯著熱於該液體之沸點的物質接觸或極緊密接觸。當液體極接近於顯著熱於該液體之沸點的物質時，液體沸騰且產生阻止液體快速沸騰之絕緣蒸氣層。在低溫注射組成物中包括該等粒子在低溫注射組成物與導管內之流體接觸時降低或消除低溫劑之萊頓弗羅斯特效應。

【0082】 諸如導熱材料之粒子（包括含有凍結溶劑及導熱材料之粒子的凍結珠粒）亦可有助於自導管內之流體傳遞出熱能，從而加速流體之溫度降低及其固化及凍結及/或形成凍結封堵物。諸如導熱材料之粒子（包括含有凍結溶劑及導熱材料之粒子的凍結珠粒）亦可充當成核位點，在其上或因此溫度降低之流體可固化。隨著流體之熱能降低在流體中潛在成核位點之數目增加可加速導管內多部分至少部分固化之固體流體的形成。多部

分至少部分固化之固體流體可在導管壁上膠化，黏著（諸如藉由凍結於預冷卻導管上，例如如美國專利申請公開案第 20110308259 號中所述）於該壁，從而加快導管中流體之凍結封堵物的形成速率。導管內多部分至少部分固化之流體亦可彼此碰撞，從而形成較大聚集體，且在一些情況下，相較於僅將低溫劑注射於導管中之流體中時，聚集體之碰撞增加可足以引起在顯著較少時間內在導管中形成凍結封堵物。引入含有具有高融化熱或高昇華熱之粒子的低溫注射器流體可引起向系統中傳遞負熱能（由於低溫注射器流體吸收熱能，尤其藉由組成物中之粒子吸收熱能而促進），從而產生凍結用成核位點或至少提高導管中流動流體之黏度，以使得所得凍結或黏性粒子在連接於導管之熱交換器壁上沈澱析出。由外向內自導管及其內含物移除熱能之熱交換器與藉由注射低溫注射組成物向導管內之流體中引入負熱能的組合可自流體快速移除熱能且在導管壁上形成且構建凍結流體，從而在導管中形成凍結封堵物。低溫注射組成物中或凍結珠粒內之粒子可含有具有高昇華潛熱之材料（諸如乾冰）以自導管中之流體移除熱能。二氧化碳粒子之昇華及汽化自導管中之流體吸收昇華及汽化潛熱，從而冷卻流體。

【0083】 因此，粒子可促進自導管內之流動流體傳遞出熱能，從而促進用於凍結至少一部分流動流體之成核位點（即所得凍結流體粒子）與其他凍結粒子聚結或直接沈澱以在導管壁上形成凍結流體。此熱傳遞（尤其向諸如可藉由啟動連接於導管之熱傳遞系統而獲得的經冷卻導管進行之熱傳遞）可促進封堵物黏著於導管壁，以及提高導管內凍結流體在導管壁上且隨後在凍結流體層上之沈積速率。熱傳遞亦可相反地用於輔助自導管壁

移去封堵物以恢復導管中流體之流動，其藉由自熱傳遞單元向導管及流體傳遞熱能以使凍結封堵物自導管之內表面部分熔融且移去並且恢復流體通過導管之流動來達成。

【0084】 亦提供低溫調節導管中之流量的方法，其包括將界面活性劑、低溫劑及含有凍結溶劑及導熱材料之粒子的凍結珠粒注射於導管內之流體中。相較於僅注射低溫劑所觀察之結果，引入此等材料可改良自導管內之流體移除熱能的效果且提高自導管內之流體耗散熱能之速率。

【0085】 含有導熱材料之粒子的凍結珠粒可有助於自導管內之流體傳遞出熱能，從而加速流體之溫度降低及其固化及凍結。凍結珠粒之熔融自導管內之流體移除熱能。另外，凍結溶劑之熔融釋放珠粒中凍結之粒子（諸如導熱材料之粒子），其可充當成核位點，在其上或因此溫度降低之流體可引起流體溫度及黏度之局部調節且可使至少一部分流體固化，從而觸發凍結封堵物之形成。隨著流體之熱能降低在流體中潛在成核位點之數目增加可加速導管內多部分至少部分固化之固體流體的形成。多部分至少部分固化之固體流體可在導管壁上膠化，黏著（諸如藉由凍結於預冷卻導管上，例如如美國專利申請公開案第 20110308259 號中所述）於該壁，從而加快導管中流體之凍結封堵物的形成速率。導管內多部分至少部分固化之流體亦可彼此碰撞而形成較大聚集體，且在一些情況下，相較於僅將低溫劑注射於導管中之流體中時，聚集體之碰撞增加可足以引起在顯著較少時間內導管中凍結封堵物之形成。

【0086】 向導管內之流體中引入界面活性劑趨向於提供更均勻的凍結流體。凍結珠粒可包括界面活性劑及具有高融化熱或高昇華熱之粒子，

此可引起向系統中傳遞負熱能（由於低溫注射器流體吸收熱能，尤其藉由組成物中之粒子吸收熱能而促進），從而產生凍結用成核位點或至少提高導管中流動流體之黏度，以使得所得凍結或黏性粒子在連接於導管之熱交換器壁上沈澱析出。

● **【0087】** 連接於導管且由外向內自導管及其內含物移除熱能之熱傳遞系統與藉由注射低溫劑、界面活性劑及含有導熱材料之粒子的凍結珠粒向導管內之流體中引入負熱能的組合可自流體快速移除熱能且在導管壁上形成且構建凍結流體，從而在導管中形成凍結封堵物。凍結珠粒可含有具有高昇華潛熱之材料（諸如乾冰）以自導管中之流體移除熱能。二氧化碳粒子之昇華及汽化自導管中之流體吸收昇華及汽化潛熱，從而冷卻流體。

● **【0088】** 因此，凍結珠粒可促進自導管內之流動流體傳遞出熱能，從而促進用於凍結至少一部分流動流體之成核位點（即所得凍結流體粒子）與其他凍結粒子聚結或直接沈澱以在導管壁上形成凍結流體。此熱傳遞（尤其向諸如可藉由啟動連接於導管之熱傳遞系統而獲得的經冷卻導管進行之熱傳遞）可促進封堵物黏著於導管壁，以及提高導管內凍結流體在導管壁上且隨後在凍結流體層上之沈積速率。熱傳遞亦可相反地用於輔助自導管壁移去封堵物以恢復導管中流體之流動，其藉由自熱傳遞單元向導管及導管內之流體傳遞熱能以使凍結封堵物自導管之表面部分熔融且移去並且恢復流體通過導管之流動來達成。

【0089】 1. 粒子

【0090】 低溫注射組成物中所包括之粒子可由任何材料製成或包括任何材料，例如有金屬、玻璃、塗佈金屬之玻璃、氧化物、塑膠、塗佈金

屬之塑膠、陶瓷、可麗耐、矽藻土、玻璃纖維、泡沫玻璃、石膏、菱鎂礦、氧化鎂纖維、礦物纖維、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠、發脹聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、蛭石、碎石及砂子及其組合。粒子可包括導熱材料，諸如銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、銻、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。粒子可用導熱材料塗佈，諸如有銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、銻、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。

【0091】 粒子可包括氧化物。氧化物可包括以下項之氧化物：氧化鋁、鋁、鋇、鈹、鈹、鉻、鈷、銅、鈳、銻、鐵、鎂、錳、鋁、鎳、鈮、二氧化矽、矽、銀、鉍、鈦、錫、鈦、鎢、鈳、鈳、鋅、氧化鋯或鋯或其組合。

【0092】 粒子可由具有高比熱之材料製成或含有該材料。粒子亦可經選擇而由具有高容積熱容之材料製成或含有該材料。舉例而言，粒子可由容積熱容大於 1 之材料製成或含有該材料，尤其為容積熱容大於約 1.5 之材料。該等材料之實例包括石墨（包括多孔石墨及燒結石墨）、熔融二氧化矽、研磨花崗岩、銀、金、鎢、鋅、銅及鐵。低溫注射組成物中具有高比熱之材料的粒子的包括量以注射組成物之重量計可在 0.05%至 90%或約 90%、或 0.1%至 85%、或 1%至 80%、或 5%至 75%、或 10%至 70%、或 15%至 65%、或 20%至 60%、或 25%至 50%、或 5%至 25%範圍內。

【0093】 低溫注射組成物之粒子可經選擇而具有允許粒子可懸浮或易於再懸浮於注射組成物中之密度。舉例而言，可選擇能漂浮在液體低溫

劑中之空心粒子（諸如塗佈金屬之空心玻璃珠粒）。此外，粒子可經選擇以使其密度可由液體低溫劑支撐。舉例而言，液態氫之密度為 1430 kg/m^3 ，液態氮之密度為 808 kg/m^3 ，液態氧之密度為 1155 kg/m^3 ，液態甲烷之密度為 162 kg/m^3 ，且液態氦之密度為 147 kg/m^3 。減小粒子之尺寸（例如使用微粒子或奈米粒子）可獲得懸浮或易於再懸浮於注射組成物中之粒子。

【0094】 如由特徵長度（例如直徑）所量測，粒子之尺寸為小於 $100 \mu\text{m}$ ，典型地為 50 nm 至 $10 \mu\text{m}$ 。粒子可經選擇而為奈米粒子，諸如直徑為 50 至 1000 nm 之粒子，尤其為 D_{50} 為 90 nm 至 500 nm 、或大於 100 nm 、或小於 1000 nm 、或小於 900 nm 、或小於 800 nm 之粒子。粒子亦可經選擇而為微粒子，諸如上述直徑為 $100 \mu\text{m}$ 或小於 $100 \mu\text{m}$ 或直徑為 1 微米或大於 1 微米之微粒子。為便於本文在一般描述中提及，除非另外規定，否則微粒子與奈米粒子均稱為粒子。

【0095】 低溫注射組成物之粒子可經選擇而具有任何所要尺寸及/或形狀。舉例而言，粒子可為立方形、片狀、顆粒狀、圓柱形、環狀、棒狀、針狀、稜柱形、圓盤狀、纖維狀、金字塔形、球狀、球形、長球形、扁球形、橢球形、卵形或無規非幾何形狀或此等形狀之任何組合。粒子之尺寸及/或形狀可經選擇以對粒子之表面積進行選擇，例如使表面積最大化，或者有助於成核或導管內凍結流體之多種情況的形成。舉例而言，增加比表面積之一種方法為選擇表面幾何形狀不太均勻之粒子。粒子表面幾何形狀愈不規則或愈參差不齊，粒子之表面積與體積的比率將愈大。增加比表面積之另一方法為減小粒徑。舉例而言，可使用比表面積在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之粒子。粒子亦可經選擇而具有小於

400 m²/g、或小於 300 m²/g、或小於 200 m²/g、小於 100 m²/g 的比表面積。

【0096】 低溫注射組成物可包括之粒子的量以注射組成物之重量計在 0.05%至 90%範圍內。注射組成物中可包括之粒子的量可取決於粒子之幾何形狀及其在流體中之堆積。粒子尺寸分佈之均勻性亦會影響粒子堆積且因此影響可併入之粒子之量，尤其在較高濃度下（例如超出注射組成物之 75 重量%）。單一與雙峰式粒徑分佈均可接受。亦可使用產生不均勻粒徑分佈之粒子的組合。低溫注射組成物可包括一定量之粒子，其中粒子之總重量以注射組成物之重量計在 0.05%至 90%或約 90%、或 0.1%至 85%、或 1%至 80%、或 5%至 75%、或 10%至 70%、或 15%至 65%、或 20%至 60%、或 25%至 50%、或 5%至 25%範圍內。低溫注射組成物可包括之粒子的量以注射組成物之重量計為 1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、16.5%、17%、17.5%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%、20.5%、21%、21.5%、22%、22.5%、23%、23.5%、24%、24.5%、25%、25.5%、26%、26.5%、27%、27.5%、28%、28.5%、29%、29.5%、30%、30.5%、31%、31.5%、32%、32.5%、33%、33.5%、34%、34.5%、35%、35.5%、36%、36.5%、37%、37.5%、38%、38.5%、39%、39.5%、40%、40.5%、41%、41.5%、42%、42.5%、43%、43.5%、44%、44.5%、45%、45.5%、46%、46.5%、47%、47.5%、48%、48.5%、49%、49.5% 或 50%。

【0097】 製備奈米粒子及微粒子之方法為此項技術中所熟知(例如參見美國專利第 7,834,468 號；第 7,621,976 號；第 7,521,394 號；第 7,498,005

號；第 7,413,725 號；第 7,332,351 號；第 7,259,101 號；第 7,160,525 號；第 6,870,047 號；第 6,726,934 號；第 6,623,761 號；第 6,548,264 號；第 5,665,277 號；及第 5,618,475 號；及美國專利申請公開案第 US2011/0218364 號；第 US2011/0091560 號；第 US2010/00267549 號；第 US2010/0139455 號；第 US2010/0087337 號；第 US2009/0158890 號；第 US2009/0029064 號；第 US2007/0080054 及第 US2006/0228554 號，其各自之描述內容以全文引用的方式併入本文中)。製備空心奈米粒子及空心微粒子之方法為此項技術中所知（例如參見美國專利第 8,052,958 號；第 7,972,437 號；第 7883606 號；第 7781060 號；第 7585349 號；第 7524481 號；及第 6710020 號；及美國專利申請公開案第 US20110287262 號；第 US20110229576 號；第 US20110165086 號；第 US20110060062 號；第 US20110052496 號；第 US2010005517 號；第 US20090282948 號；第 US20090203196 號；第 US20080286374 號；第 US20080145641 號及第 US20060269463 號)。

【0098】 本文所提供之低溫注射組成物包括有助於自導管內之流體傳遞出熱能的低溫劑及粒子（諸如微粒子或奈米粒子）。低溫注射組成物中欲包括之粒子可基於其比熱容來選擇。舉例而言，粒子可經選擇而具有大於 $0.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $0.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的比熱容 c_p 。粒子可經選擇而具有約 $0.25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $2.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或約 $0.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或約 $0.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的比熱容。詳言之，粒子可經選擇而具有大於約 $0.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的比熱容。

【0099】 舉例而言，粒子可為含有或塗佈有以下材料之微粒子或奈米粒子：石蠟 (c_p 為 $2.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或凍結水 (c_p 為 $2.11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋰 (c_p 為 3.58

$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或固體聚乙烯 (c_p 為 $2.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈹 (c_p 為 $1.82 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋁 (c_p 為 $0.897 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或玻璃 (c_p 為 $0.84 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或碎花崗岩 (c_p 為 $0.79 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或石墨 (c_p 為 $0.71 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或二氧化矽 (c_p 為 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈦 (c_p 為 $0.52 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鐵 (c_p 為 $0.45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鉻 (c_p 為 $0.45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋅 (c_p 為 $0.387 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或銅 (c_p 為 $0.385 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或銀 (c_p 為 $0.233 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鎳 (c_p 為 $0.231 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或錫 (c_p 為 $0.227 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鎢 (c_p 為 $0.134 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或金 (c_p 為 $0.129 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈹 (c_p 為 $0.123 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$) 或其組合。粒子可為碳奈米管或碳富勒烯。粒子可為或含有固體二氧化碳，昇華熱為 25.2 kJ/mol 或 $570 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

【0100】 可使用此項技術中已知之用於向流體流中添加粒子的任何方法當場製備含有粒子（諸如微粒子或次微米粒子，包括奈米粒子）之低溫注射組成物，該等粒子為高比熱容材料之粒子或含有高比熱容材料之粒子。例示性方法為使用文氏泵（venturi pump），諸如流體噴射器。在該等系統中，使流動流體穿過管道組態，該等組態產生足以吸入欲與流動流體（諸如本文所提供低溫注射組成物之低溫劑）混合之粒子（諸如微粒子或奈米粒子）的壓差。噴射器系統為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 4,165,571 號；第 5,522,419 號；第 5,743,637 號；第 5,993,167 號；及第 6,450,775 號）且可經修改而用於本文所述低溫注射組成物之低溫劑流體。

【0101】 例示性噴射器可經組態而包括噴嘴，其可引導流體（諸如低溫劑）形成噴射流；文氏結構（venturi structure），及噴嘴與氣隙之間的氣隙。在使用時，流體噴射流穿越氣隙且進入文氏結構。文氏結構包括入口；用於向流體噴射流遞送粒子之側通道；及腔室，在該腔室中夾帶粒子且粒子與流體藉由流體流動而混合。

【0102】 可經由排放端位於文氏結構入口附近之管路、管道或斜道向文氏結構供應欲與低溫劑流體混合形成本文所提供之低溫注射組成物的微粒物質，其中藉由文氏結構中之高速流體流動產生的真空（負壓）用於自管路、管道或斜道向文氏結構中吸入微粒物質。控制添加至低溫劑流體中之粒子的量的一種方法為包括計量裝置（諸如螺旋鑽桶（auger barrel））來藉助於驅動螺旋鑽（auger）之變速馬達調節流過螺旋鑽且進入文氏混合室（venturi mixing chamber）之粒子的量。可使用此項技術中已知之任何計量裝置或流量調節裝置來計量添加至流動流體中之粒子的量，從而調節添加至流過噴射器之低溫劑流體中之粒子的量而形成低溫注射組成物。

【0103】 在一些情況下，低溫注射組成物中包括之粒子含有或為凍結水。形成微粒子之方法為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 6,143,211 號；美國專利申請公開案第 US20090104269 號及國際專利申請公開案 WO1999047588）。該等方法可適合於製備水凍結微粒子或含有水之凍結微粒子。在例示性方法中，視情況含有非離子、離子或兩性離子表面活性劑或其組合之水溶液可藉由混合分散於非水性有機液體中，或以微滴形式噴灑於溫度為 0°C 之非水性有機液體中或該非水性有機液體之表面上，其中該非水性有機液體之凍結點遠低於 0°C 且較佳與水不混溶。混合速度或液滴形成條件經調節以產生粒徑小於 1 mm、或小於 0.5 mm 或小於 0.1 mm 之凍結冰微粒子。可以用於形成水微粒子之非水性有機液體之實例為苯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、環己醇、乙醚、甲基乙基酮、石油醚、正己烷、庚烷、環己烷、石油腦、異丙基聯苯、萘、甲苯、二甲苯、六甲基二矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、聯苯四甲基二矽氧烷及三甲基矽烷氧基封端之聚二甲

基矽氧烷流體。

【0104】 水微粒子可與溶劑分離且添加至低溫劑流體中而形成低溫注射組成物，或可使用含有水微粒子之溶劑將水微粒子遞送至噴射器以與流體低溫劑混合而產生低溫注射組成物。添加至流體低溫劑中形成低溫注射組成物之冰微粒子的量可在水微粒子與溶劑分離時直接調節，或該量可藉由控制分散於非水性溶劑中之微粒子之濃度及/或藉由計量進入噴射器之含有冰微粒子之溶劑的量來調節。

【0105】 形成凍結水粒子之方法為此項技術中所熟知(例如參見美國專利第 7,562,831 號；第 7,062,926 號；及第 6,129,290 號)。凍結水粒子之尺寸可介於 1-30 微米至 0.01 至 0.1 微米(例如參見美國專利第 6,129,290 號)。一般而言，凍結水微粒子可藉由在受控環境室內將水滴排放至空氣團中產生，該空氣團至少在粒子形成期間維持在一定溫度及濕度下以便凍結排放至空氣中之水滴，受控環境室之表面包括冷卻劑管道或維持環境室溫度低於凍結粒子之熔點的其他構件，一般受控環境室之表面溫度為低於受控環境室內之氣溫的溫度。

【0106】 受控環境室內之氣溫可經改變而產生不同尺寸之粒子或具有不同密度之粒子。舉例而言，溫度及濕度之典型組合可為氣溫為 -15°C 且相對濕度為 90%至 95%或氣溫為約 -5°C 且相對濕度低於 100%但略超過 95%。排放至封閉環境室中之水粒子或水滴可藉由此項技術中已知之任何液滴形成設備產生，諸如「雪槍 (snow gun)」，其通常經組態以向經冷卻空氣團中排放冷空氣與水粒子之混合物而形成雪或凍結水粒子。該等「雪槍」可購得且為此項技術所熟知(例如參見美國專利第 7,562,831 號；第 7,062,926

號；及第 6,129,290 號)。

【0107】 在一些具體實例中，受控環境室經由在腔室內排放低溫劑而冷卻。低溫劑排放可經由使液體低溫劑恆定流向腔室中達成。自腔室排出之低溫劑氣體可含有且傳送凍結水微粒子，且可向噴射器之文氏結構之入口中引導所排出氣體，從而提供當場形成水微粒子且將其遞送至低溫劑液體流中形成本文所提供之低溫注射組成物的方法。添加至液體低溫劑中形成低溫注射組成物之凍結水微粒子的量可藉由受控環境室中凍結水微粒子之形成速率或凍結水微粒子自受控環境室排放至噴射器中之速率或經由計量裝置或其任何組合來調節。

【0108】 該等方法可經修改而在奈米粒子或微粒子之表面上產生部分或完全凍結水層。舉例而言，受控環境室內之氣溫可降至約-5°C或-10°C或-15°C之溫度，且相對濕度為 95%至 100%。將接受部分或完全冰塗層之粒子冷卻至低於-20°C之溫度，且藉由用乾燥氣體來源（諸如乾燥壓縮空氣或氮氣或氬氣）攪拌而流體化，以使冷粒子以氣體中之懸浮粒子形式遞送至受控環境中。當粒子進入高濕度之受控環境室時，水蒸氣在冷粒子之表面上冷凝，從而在粒子表面上形成至少部分凍結水塗層。含有欲塗佈粒子之氣體的流量可經調節而增加或減少進入受控環境室之粒子的量，從而改變可在粒子上冷凝之水的量。受控環境室之相對濕度及受控環境室內之氣溫或兩者可經調節以改變可在粒子上冷凝之水的量。

【0109】 可經處理而包括完全或部分凍結水塗層之粒子可含有以下材料或由以下材料組成：金屬、玻璃、塗佈金屬之玻璃、氧化物、塑膠、塗佈金屬之塑膠、陶瓷、可麗耐、矽藻土、玻璃纖維、泡沫玻璃、石膏、

菱鎂礦、氧化鎂纖維、礦物纖維、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠、發脹聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、二氧化矽、熔融二氧化矽、非晶形二氧化矽、蛭石、碎石及砂子及其組合。塗佈凍結水之粒子可含有導熱材料或由導熱材料組成，諸如銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、銻、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。塗佈凍結水之粒子可由氧化物組成或含有氧化物，諸如以下項之氧化物：氧化鋁、鋁、鋇、鈹、鈹、鉻、鈷、銅、釷、鐵、鎂、錳、鋁、鎳、鈦、二氧化矽、矽、銀、鈾、鈷、錫、鈦、鎢、鈳、鈹、鋅、氧化鋳或鋳或其組合。

【0110】 欲凍結形成凍結水微粒子或在另一材料之奈米粒子或微粒子上形成凍結水部分或完全塗層的水中可包括界面活性劑。界面活性劑可用於降低水之表面張力，從而促進精細水滴之形成。可使用此項技術中已知之任何界面活性劑，包括陽離子、陰離子、非離子及兩性離子界面活性劑，包括聚矽氧界面活性劑。例示性界面活性劑在此項技術中進行論述（例如參見美國專利第 3,760,598 號；第 4,634,050 號；第 6,464,148 號；及第 7,562,831 號）。晶核（諸如無機及有機粉塵粒子，包括黏土礦物）亦可添加至水中以使水在較高溫度（例如-10°C或-5°C或甚至-5°C以上）下凍結。

【0111】 在一些情況下，低溫注射組成物中欲包括之粒子可包括可僅含有導熱材料之粒子或含有導熱材料之粒子與溶劑之組合的凍結珠粒。導熱材料可包括例如銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、銻、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。粒子可包括氧化物。氧化物可包括以下項之氧化物：氧化鋁、鋁、鋇、鈹、鈹、鉻、

鈷、銅、釷、鈹、鐵、鎂、錳、鈾、鎳、鈮、二氧化矽、矽、銀、鈇、鈇、鈇、錫、鈦、鎢、鈇、鈇、鈇、鋅、氧化鋯或鋯或其組合。

【0112】 凍結珠粒內或表面上之導熱材料之粒子可包括選自以下之材料：碳纖維、碳奈米結構、聚乙炔纖維、鋁碳化矽、鋁石墨、氮化鋁、氮化矽陶瓷及其組合。例示性碳奈米結構包括碳奈米管、碳巴克球 (carbon buckyball)、碳奈米帶及碳奈米線及其組合。

【0113】 凍結珠粒可包括具有高比熱之材料。珠粒可包括經選擇而由具有高容積熱容之材料製成或含有該材料的粒子。舉例而言，珠粒可含有容積熱容大於 1 之材料、尤其容積熱容大於約 1.5 之材料的粒子。該等材料之實例包括石墨、熔融二氧化矽、研磨花崗岩、銀、金、鎢、鋅、銅及鐵。凍結珠粒可包括經選擇而具有例如大於 $0.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $0.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之比熱容 c_p 的粒子。凍結珠粒可包括可經選擇而具有約 $0.25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $2.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或約 $0.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或約 $0.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之比熱容的粒子。詳言之，凍結珠粒可包括可經選擇而具有大於約 $0.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之比熱容的粒子。

【0114】 舉例而言，凍結珠粒可包括以下材料之粒子或塗佈有以下材料之粒子：石蠟 (c_p 為 $2.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或凍結水 (c_p 為 $2.11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋰 (c_p 為 $3.58 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或固體聚乙烯 (c_p 為 $2.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈹 (c_p 為 $1.82 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋁 (c_p 為 $0.897 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或玻璃 (c_p 為 $0.84 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或碎花崗岩 (c_p 為 $0.79 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或石墨 (c_p 為 $0.71 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或二氧化矽 (c_p 為 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈦 (c_p 為 $0.52 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鐵 (c_p 為 $0.45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鉻 (c_p 為 $0.45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋅 (c_p 為 $0.387 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或銅 (c_p 為 $0.385 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或銀 (c_p 為 $0.233 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鎳

(c_p 為 $0.231 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或錫 (c_p 為 $0.227 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鎢 (c_p 為 $0.134 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或金 (c_p 為 $0.129 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈹 (c_p 為 $0.123 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$) 或其組合。凍結珠粒可包括碳奈米管或碳富勒烯之粒子。凍結珠粒可包括固體二氧化碳之粒子，其昇華熱為 25.2 kJ/mol 或 $570 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。凍結珠粒可為空心的或可包括包埋氣體以使凍結珠粒可懸浮或易於再懸浮於注射組成物中。減小凍結珠粒之尺寸可產生懸浮或易於再懸浮且因此可有助於注射於導管內之流體中的粒子。

【0115】 如由特徵長度 (例如直徑) 所量測，凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子的典型尺寸為 50 nm 至 $10 \mu\text{m}$ 。凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子可經選擇而為奈米粒子，諸如直徑為 50 至 1000 nm 之粒子，尤其 D50 為 90 nm 至 500 nm 、或大於 100 nm 或小於 1000 nm 、或小於 900 nm 、或小於 800 nm 之粒子。凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子亦可經選擇而為微粒子，諸如直徑為 $1 \mu\text{m}$ 或大於 $1 \mu\text{m}$ 之微粒子。

【0116】 凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子可經選擇而具有任何所要尺寸及/或形狀。舉例而言，粒子可為立方形、片狀、顆粒狀、圓柱形、環狀、棒狀、針狀、稜柱形、圓盤狀、纖維狀、金字塔形、球狀、球形、長球形、扁球形、橢球形、卵形或無規非幾何形狀或此等形狀之任何組合。

【0117】 凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子的尺寸及/或形狀可經選擇以對粒子之表面積進行選擇，例如使表面積最大化，或者有助於成核或導管內凍結流體之多種情況的形成。舉例而言，增加比表面積之一種方法為選擇表面幾何形狀不太均勻之粒子。粒子表面幾何形狀愈不規則或愈參差不齊，表面積與該粒子之體積的比率愈大。增加比表面積之另一方法為減小粒徑。舉例而言，可使用比表面積在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$

或約 500 m²/g 範圍內之粒子。凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子亦可經選擇而具有小於 400 m²/g、或小於 300 m²/g、或小於 200 m²/g、小於 100 m²/g 的比表面積。

【0118】 凍結珠粒可包括溶劑。溶劑可包括任何已知溶劑。例示性溶劑包括乙醛、丙酮、乙腈、丙烯醛、苯、苯甲腈、溴-苯、丁醇、乙酸丁酯、正丁胺、第三丁胺、丁基溴、卡必醇乙酸酯、二硫化碳、四氯化碳、氯苯、氯仿、環己烷、環己酮、環戊烷、間二氯苯、鄰二氯苯、二乙基卡必醇、乙醚、二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙基溴、乙二醇、乙基甲基酮、甘油、庚烷、庚酮、己烷、己醇、1,5-己二烯、乙酸異戊酯、異辛烷、異戊烷、異丙醇、甲醇、甲基環己烷、硝基乙烷、硝基甲烷、正辛烷、辛醇、異戊烷、間戊烷、丙醇、丙二醇、吡啶、甲苯、噻吩、三氯乙烯、水、間二甲苯、對二甲苯及其組合。

【0119】 凍結珠粒中溶劑之量以凍結珠粒之重量計可在 0.05%至 85%、或 0.5%至 75%、或 1%至 50%、或 5%至 50%或 5%至 25%範圍內。凍結珠粒可包括之溶劑的量以凍結珠粒之重量計為 1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、16.5%、17%、17.5%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%、20.5%、21%、21.5%、22%、22.5%、23%、23.5%、24%、24.5%、25%、25.5%、26%、26.5%、27%、27.5%、28%、28.5%、29%、29.5%、30%、30.5%、31%、31.5%、32%、32.5%、33%、33.5%、34%、34.5%、35%、35.5%、36%、36.5%、37%、37.5%、38%、38.5%、39%、39.5%、40%、40.5%、41%、41.5%、42%、42.5%、

43%、43.5%、44%、44.5%、45%、45.5%、46%、46.5%、47%、47.5%、48%、48.5%、49%、49.5%、50%、50.5%、51%、51.5%、52%、52.5%、53%、53.5%、54%、54.5%、55%、55.5%、56%、56.5%、57%、57.5%、58%、58.5%、59%、59.5%、60%、60.5%、61%、61.5%、62%、62.5%、63%、63.5%、64%、64.5%、65%、65.5%、66%、66.5%、67%、67.5%、68%、68.5%、69%、69.5%、70%、70.5%、71%、71.5%、72%、72.5%、73%、73.5%、74%、74.5%或75%。

【0120】 注射於導管內之流體中的凍結珠粒的量以流體之重量計可在 0.05%至 95%、或 0.1%至 85%、或 0.5%至 75%、或 1%至 50%、或 5%至 50%、或 5%至 25%範圍內。注射於導管內之流體中的凍結珠粒的量以注射於流體中之低溫劑的重量計可為 1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、16.5%、17%、17.5%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%、20.5%、21%、21.5%、22%、22.5%、23%、23.5%、24%、24.5%、25%、25.5%、26%、26.5%、27%、27.5%、28%、28.5%、29%、29.5%、30%、30.5%、31%、31.5%、32%、32.5%、33%、33.5%、34%、34.5%、35%、35.5%、36%、36.5%、37%、37.5%、38%、38.5%、39%、39.5%、40%、40.5%、41%、41.5%、42%、42.5%、43%、43.5%、44%、44.5%、45%、45.5%、46%、46.5%、47%、47.5%、48%、48.5%、49%、49.5%或50%。

【0121】 因為通過導管之流速可變化，故通常宜用桶（或 bbl，其中 bbl = 42 美國加侖（US gallon）或約 159 L）表示流體之量。添加至導管內之流體中的凍結珠粒的量可在 0.01 至 150 磅/桶（pounds/bbl）範圍內、或在 0.1

至 125 磅/桶範圍內、或在 0.5 至 100 磅/桶範圍內、或在 1 至 75 磅/桶範圍內或在 1.5 至 50 磅/桶範圍內。

● **【0122】** 在一些情況下，凍結珠粒可含有凍結水。在例示性方法中，視情況含有非離子、離子或兩性離子表面活性劑或其組合之水溶液可分散且以微滴形式噴灑於溫度為 0°C 或 0°C 以下之凍結珠粒之表面上。舉例而言，受控環境室內之氣溫可降至約-5°C 或-10°C 或-15°C 之溫度，且相對濕度為 95% 至 100%。將接受部分或完全冰塗層之凍結珠粒冷卻至低於-20°C 之溫度，且藉由用乾燥氣體來源（諸如乾燥壓縮空氣或氮氣或氬氣）攪拌而流體化，以使凍結珠粒以氣體中之懸浮粒子形式遞送至受控環境中。當凍結珠粒進入高濕度之受控環境室時，水蒸氣在凍結珠粒之表面上冷凝，從而在凍結珠粒表面上形成至少部分凍結水塗層。含有欲塗佈凍結珠粒之氣體之流量可經調節而增加或減少進入受控環境室之凍結珠粒的量，從而改變可在凍結珠粒上冷凝之水的量。受控環境室之相對濕度及受控環境室內之氣溫或兩者可經調節以改變可在凍結珠粒上冷凝之水的量。

● **【0123】** 凍結珠粒或欲凍結而在含有導熱材料之粒子的凍結珠粒上形成凍結水部分或完全塗層的水中可包括界面活性劑。界面活性劑可用於降低水之表面張力，從而促進精細水滴之形成。凍結珠粒或塗佈凍結珠粒之水中可包括此項技術中已知之任何界面活性劑，包括陽離子、陰離子、非離子及兩性離子界面活性劑，包括聚矽氧界面活性劑。例示性界面活性劑在此項技術中進行論述（例如參見美國專利第 3,760,598 號；第 4,634,050 號；第 6,464,148 號；及第 7,562,831 號）且如下所述。晶核（諸如無機及有機粉塵粒子，包括黏土礦物及矽藻土）亦可添加至水中以使水在較高溫度

(例如-10°C或-5°C或甚至-5°C以上)下凍結。

【0124】 當低溫注射組成物欲在高壓環境中(諸如在水下,尤其在深海應用中)使用時,液體低溫劑可自導管內之流體吸收潛熱,但液體低溫劑不會轉化為氣體,因此自導管中之流體向液體低溫劑進行的熱傳遞不如在較低壓力條件下可得高。為解決注射組成物之熱傳遞能力的此種潛在下降或損失,凍結珠粒可包括具有高熔化潛熱或高昇華熱之粒子,諸如固體二氧化碳粒子。該等粒子可具有任何尺寸或幾何形狀,且較佳的是,粒子之尺寸為微米或次微米。相較於在相同高壓條件下不具有高熔化潛熱材料或昇華熱材料之粒子的情況下可得,在注射於導管內之流體中之凍結珠粒中包括具有高熔化潛熱或昇華熱之粒子使得單位質量流體產生較高熱傳遞能力。當將含有高熔化潛熱材料之粒子的凍結珠粒引入導管內之流體中時,凍結珠粒吸收熱能、尤其熔化熱,且釋放高熔化潛熱材料之粒子,該等粒子吸收其他熱能,從而自流體吸收足夠熱能而使導管中之流體自液態轉變為固態。

【0125】 凍結珠粒可藉由此項技術中已知之任何方法製備。舉例而言,球體或珠粒可藉由以下步驟製備:在溶劑(諸如水、乙醇及異丙醇或恆沸丙醇(含有未藉由蒸餾移除之水))及其他視情況存在之成分(諸如界面活性劑)中產生導熱粒子(諸如碳奈米結構或聚乙炔纖維,參見美國專利第 4,020,265 號;第 3,928,516 號;第 3,933,722 號;第 3,816,374 號;第 3,852,235 號;及第 3,709,863 號)之漿液,隨後將量測量之漿液滴於低溫液體(諸如液態氦或氬)中,且收集所形成之凍結珠粒。其他方法為此項技術中所知(參見例如美國專利第 6,354,091 號;第 6,348,431 號;第 5,550,044 號;第

4,975,415 號；及第 3,516,935 號)。

【0126】 2. 低溫注射組成物中之低溫劑

【0127】 低溫注射組成物中之低溫劑可為可產生極低溫度之任何物質或組成物。低溫劑可為在冷於-25°C、或冷於-40°C、或冷於-100°C、或冷於-110°C、或冷於-120°C、或冷於-130°C、或冷於-140°C、或冷於-150°C、或冷於-160°C之溫度下沸騰之液體。舉例而言，液態氫之沸點為約-186°C。低溫劑可為液態氮、液態氧、液態氦、液態氖、液態甲烷、液態天然氣、液態氫、液態氧化亞氮、液態二氧化碳、液態 Freon[®]或其組合。詳言之，低溫劑為液態氫或液態氮或其組合。

【0128】 低溫注射組成物可包括之低溫劑的量以注射組成物之重量計在 1%至 99%、或 2%至 95%、或 3%至 90%、或 4%至 85%、或 5%至 75%、或 10%至 70%、或 15%至 65%、或 20%至 60%、或 25%至 50%、或 5%至 25%範圍內。低溫注射組成物可包括之低溫劑的量以注射組成物之重量計為 1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、16.5%、17%、17.5%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%、20.5%、21%、21.5%、22%、22.5%、23%、23.5%、24%、24.5%、25%、25.5%、26%、26.5%、27%、27.5%、28%、28.5%、29%、29.5%、30%、30.5%、31%、31.5%、32%、32.5%、33%、33.5%、34%、34.5%、35%、35.5%、36%、36.5%、37%、37.5%、38%、38.5%、39%、39.5%、40%、40.5%、41%、41.5%、42%、42.5%、43%、43.5%、44%、44.5%、45%、45.5%、46%、46.5%、47%、47.5%、48%、48.5%、49%、49.5%、50%、50.5%、51%、51.5%、

52%、52.5%、53%、53.5%、54%、54.5%、55%、55.5%、56%、56.5%、57%、57.5%、58%、58.5%、59%、59.5%、60%、60.5%、61%、61.5%、62%、62.5%、63%、63.5%、64%、64.5%、65%、65.5%、66%、66.5%、67%、67.5%、68%、68.5%、69%、69.5%、70%、70.5%、71%、71.5%、72%、72.5%、73%、73.5%、74%、74.5%、75%、75.5%、76%、76.5%、77%、77.5%、78%、78.5%、79%、79.5%、80%、80.5%、81%、81.5%、82%、82.5%、83%、83.5%、84%、84.5%、85%、85.5%、86%、86.5%、87%、87.5%、88%、88.5%、89%、89.5%、90%、90.5%、91%、91.5%、92%、92.5%、93%、93.5%、94%、94.5%、95%、95.5%、96%、96.5%、97%、97.5%、98%、98.5%、99%或99.5%。

【0129】 添加至導管內之流體中的低溫劑注射器組成物的量可在0.01至150磅/桶範圍內、或在0.05至100磅/桶範圍內、或在0.1至125磅/桶範圍內、或在0.5至100磅/桶範圍內或在1至75磅/桶範圍內。

【0130】 3. 低溫注射組成物中視情況存在之成分

【0131】 低溫注射組成物亦可含有與注射組成物中所含之粒子相容的溶劑。注射組成物中可包括之溶劑的實例包括乙醛、丙酮、乙腈、丙烯醛、苯、苯甲腈、溴-苯、丁醇、乙酸丁酯、正丁胺、第三丁胺、丁基溴、卡必醇乙酸酯、二硫化碳、四氯化碳、氯苯、氯仿、環己烷、環己酮、環戊烷、間二氯苯、鄰二氯苯、二乙基卡必醇、乙醚、二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙基溴、乙二醇、乙基甲基酮、甘油、庚烷、庚酮、己烷、己醇、1,5-己二烯、乙酸異戊酯、異辛烷、異戊烷、異丙醇、甲醇、甲基環己烷、硝基乙烷、硝基甲烷、正辛烷、辛醇、異戊烷、間戊烷、丙醇、丙二醇、吡啶、甲苯、噻吩、三氯乙烯、間二甲苯、對二甲苯及其組合。溶劑可包

括水。低溫注射組成物中溶劑之量以注射組成物之重量計可在 0.05%至 85%、或 0.5%至 75%、或 1%至 50%、或 5%至 50%或 5%至 25%範圍內。低溫注射組成物可包括之溶劑的量以注射組成物之重量計為 1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、16.5%、17%、17.5%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%、20.5%、21%、21.5%、22%、22.5%、23%、23.5%、24%、24.5%、25%、25.5%、26%、26.5%、27%、27.5%、28%、28.5%、29%、29.5%、30%、30.5%、31%、31.5%、32%、32.5%、33%、33.5%、34%、34.5%、35%、35.5%、36%、36.5%、37%、37.5%、38%、38.5%、39%、39.5%、40%、40.5%、41%、41.5%、42%、42.5%、43%、43.5%、44%、44.5%、45%、45.5%、46%、46.5%、47%、47.5%、48%、48.5%、49%、49.5%、50%、50.5%、51%、51.5%、52%、52.5%、53%、53.5%、54%、54.5%、55%、55.5%、56%、56.5%、57%、57.5%、58%、58.5%、59%、59.5%、60%、60.5%、61%、61.5%、62%、62.5%、63%、63.5%、64%、64.5%、65%、65.5%、66%、66.5%、67%、67.5%、68%、68.5%、69%、69.5%、70%、70.5%、71%、71.5%、72%、72.5%、73%、73.5%、74%、74.5% 或 75%。

【0132】 低溫注射組成物亦可含有一或多種界面活性劑。低溫注射組成物中可包括任何兩性、陰離子、陽離子、兩性離子、非離子界面活性劑或聚矽氧界面活性劑。例示性兩性界面活性劑包括甜菜鹼(betains)、磺基甜菜鹼、咪唑啉甜菜鹼及烷基醯胺基丙基甜菜鹼。例示性非離子界面活性劑包括乙氧基化非離子界面活性劑，其選自環氧乙烷與具有 8 至 22 個碳原子

之呈直鏈或分支鏈構型之脂族醇的縮合產物；以及環氧乙烷與壬基酚、苯酚、丁基酚、二壬基酚、辛基酚或其他酚的縮合產物、脫水山梨糖醇酯及氧化胺、乙氧基化 C₁₀-C₂₀ 醇、脂肪酸、脂肪胺或甘油酯、烷基多醣苷、甲基葡糖苷酯以及該等非離子界面活性劑之摻合物。其他例示性非離子界面活性劑包括 Tergitol NP-9® (Dow Chemical Co., Midland, MI) (一種非離子壬基酚乙氧基化物界面活性劑)、Tergitol NP-33 [9016-45-9] 異名: α (壬基苯基)- ω -羥基聚(氧基-1,2-乙烷二基)；安他如斯 (antarox)；壬基苯氧基聚(伸乙氧基)乙醇；壬基苯基聚乙二醇醚，非離子；壬基苯基聚乙二醇醚；PEG-9 壬基苯醚；POE(10)壬基酚；POE(14)壬基酚；POE(15)壬基酚；POE(15)壬基苯醚；POE(18)壬基苯醚；POE(20)壬基酚；POE(20)壬基苯醚；POE(30)壬基酚；POE(4)壬基酚；POE(5)壬基酚；POE(6)壬基酚；POE(8)壬基酚；聚乙二醇 450 壬基苯醚；聚乙二醇 450 壬基苯醚，非離子界面活性劑；聚乙二醇單(壬基苯基)醚；聚乙炔單(壬基苯基)醚二醇；聚氧乙炔(10)壬基酚；聚氧乙炔(14)壬基酚；聚氧乙炔(1.5)壬基酚；聚氧乙炔(20)壬基酚；聚氧乙炔(30)壬基酚；聚氧乙炔(4)壬基酚；聚氧乙炔(5)壬基酚；聚氧乙炔(6)壬基酚；聚氧乙炔(8)壬基酚；聚氧乙炔(9)壬基苯醚；聚氧乙炔(n)-壬基苯醚；聚氧乙炔壬基酚；POE 壬基酚；Protachem 630；Sterox；Surfionic N；T-DET-N；Tergitol NP；Tergitol NP-14；Tergitol NP-27；Tergitol NP-33；Tergitol NP-35；Tergitol NP-40；Tergitol NPX；Tergitol TP-9；Tergitol TP-9 (非離子)；Triton N；Triton X；Dowfax 9N；乙氧基化壬基酚；聚乙二醇單(壬基-苯基)醚；Igepal CO；Igepal CO-630；聚乙二醇壬基苯醚；Makon；Neutronyx 600；Nonipol NO；壬基醇 (nonoxinol)；壬基醇醚；Nonoxynol-15；Nonoxynol-18；Nonoxynol-20；壬基酚乙氧基化物；

壬基酚聚乙二醇醚；壬基酚聚氧乙烯醚；壬基-苯氧基聚乙氧基乙醇；具有聚氧化烯聚合物作為界面活性劑分子之一部分的非離子界面活性劑，諸如用氯、苯甲基、甲基、乙基、丙基、丁基及其他類似烷基加蓋之脂肪醇聚乙二醇醚；無聚氧化烯之非離子界面活性劑，諸如烷基多糖苷；脫水山梨糖醇及蔗糖酯及其乙氧基化物；烷氧基化乙二胺；醇烷氧基化物，諸如醇乙氧基化物丙氧基化物、醇丙氧基化物、醇丙氧基化物乙氧基化物丙氧基化物、醇乙氧基化物丁氧基化物；壬基酚乙氧基化物，聚氧乙二醇醚；羧酸酯，諸如甘油酯、聚氧乙烯酯、脂肪酸之乙氧基化及二醇酯；羧醯胺，諸如二乙醇胺縮合物、單烷醇胺縮合物、聚氧乙烯脂肪酸醯胺；及聚氧化烯嵌段共聚物，包括環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物，諸如可以商標 PLURONIC® (BASF-Wyandotte) 購得之聚氧化烯嵌段共聚物。

【0133】 例示性陰離子界面活性劑包括鹼金屬烷基硫酸鹽、烷基或烷基芳基磺酸鹽、直鏈或分支鏈烷基醚硫酸鹽及磺酸鹽、醇聚丙氧基化及/或聚乙氧基化硫酸鹽、烷基或烷基芳基二磺酸鹽、烷基二硫酸鹽、烷基磺基丁二酸鹽、烷基醚硫酸鹽、直鏈及分支鏈醚硫酸鹽及其混合物。

【0134】 例示性陽離子界面活性劑包括精胺酸甲酯、烷醇胺及伸烷基二醯胺及其混合物。其他例示性陽離子表面活性劑包括（但不限於）衍生自自由基可聚合丙烯酸或甲基丙烯酸酯或醯胺單體之均聚物及共聚物。共聚物可含有一或多個衍生自丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯、乙烯基內醯胺（諸如乙烯基吡咯啉酮或乙烯基己內醯胺）及乙烯酯之單元。例示性聚合物包括丙烯醯胺與用硫酸二甲酯或用烷基鹵化物四級胺化之甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯的共聚物；丙烯

醯胺與氯化甲基丙烯醯基氧基乙基三甲基銨的共聚物；丙烯醯胺與甲基硫酸甲基丙烯醯基氧基乙基三甲基銨的共聚物；乙烯基吡咯啉酮/視情況四級銨化之丙烯酸二烷基-胺基烷酯或甲基丙烯酸二烷基-胺基烷酯的共聚物，諸如 International Specialty Products 以名稱 GAFQUAT™ 出售之產品；甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯/乙烯基己內醯胺/乙烯基吡咯啉酮三元共聚物，諸如 International Specialty Products 以名稱 GAFFIX™ VC 713 出售之產品；乙烯基吡咯啉酮/甲基丙烯醯胺基丙基二甲基胺共聚物，其由 International Specialty Products 以名稱 STYLEZE™ CC 10 銷售；及乙烯基吡咯啉酮與四級銨化之二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺的共聚物，諸如 International Specialty Products 以名稱 GAFQUAT™ HS 100 出售之產品；乙烯基吡咯啉酮與乙烯基咪唑之四級聚合物，諸如 BASF 以商標名 Luviquat® 出售之產品（產品名稱 FC 905、FC 550 及 FC 370）；氯化乙醯胺基丙基三甲基銨、二十二烷基醯胺基丙基二甲胺、乙基硫酸二十二烷基醯胺基-丙基乙基二甲基銨、氯化二十二烷基三甲基銨、乙基硫酸鯨蠟乙基嗎福啉(cetethyl morpholinium ethosulfate)、氯化鯨蠟三甲基銨、乙基硫酸椰油醯胺基丙基乙基-二甲基銨、氯化二鯨蠟基-二甲基銨、氯化二甲聚矽氧烷羥基丙基三甲基銨、氯化羥基乙基二十二烷基醯胺基丙基二銨、四級銨鹽-26、四級銨鹽-27、四級銨鹽-53、四級銨鹽-63、四級銨鹽-70、四級銨鹽-72、四級銨鹽-76 水解之膠原蛋白、氯化 PPG-9 二乙基銨、氯化 PPG-25 二乙基銨、氯化 PPG-40 二乙基甲基銨、氯化硬脂基銨、乙基硫酸硬脂醯胺基丙基乙基二甲基銨、硬脂基二甲基銨羥基丙基水解之小麥蛋白、硬脂基二甲基銨羥基丙基水解之膠原蛋白、氯化小麥胚芽油醯胺基-丙基銨、乙基硫酸小麥胚芽油醯胺基丙基乙基二甲基銨、氯化

二甲基二烯丙基銨之聚合物及共聚物，諸如 Polyquaternium-4、Polyquaternium-4、Polyquaternium-6、Polyquaternium-7、Polyquaternium-10、Polyquaternium-11、Polyquaternium-16、Polyquaternium-22、Polyquaternium-24、Polyquaternium-28、Polyquaternium-29、Polyquaternium-32、Polyquaternium-33、Polyquaternium-35、Polyquaternium-37、Polyquaternium-39、Polyquaternium-44、Polyquaternium-46、Polyquaternium-47、Polyquaternium-52、Polyquaternium-53、Polyquaternium-55、Polyquaternium-59、Polyquaternium-61、Polyquaternium-64、Polyquaternium-65、Polyquaternium-67、Polyquaternium-69、Polyquaternium-70、Polyquaternium-71、Polyquaternium-72、Polyquaternium-73、Polyquaternium-74、Polyquaternium-76、Polyquaternium-77、Polyquaternium-78、Polyquaternium-79、Polyquaternium-80、Polyquaternium-81、Polyquaternium-82、Polyquaternium-84、Polyquaternium-85、Polyquaternium-87、氯化 PEG-2-椰油甲基銨及其混合物；聚伸烷基亞胺，諸如聚伸乙基亞胺，含有乙烯基吡啶或乙烯基吡啶鎘單元之聚合物，多元胺與表氯醇之縮合物；四級聚胺基甲酸酯；視情況聚氧伸烷基化之一級、二級或三級脂肪胺之鹽；咪唑啉或氧化胺之四級銨鹽衍生物；具有相對離子（諸如氯離子、甲基硫酸根離子、甲苯磺酸根離子）之單、二或三烷基四級銨化合物，（但不限於）氯化鯨蠟三甲基銨、氯化二鯨蠟基二甲基銨及甲基硫酸二十二烷基三甲基銨。

【0135】 亦可使用聚矽氧界面活性劑。舉例而言，在一些具體實例中，聚矽氧界面活性劑包括表面活性聚二有機矽氧烷，諸如美國專利第 4,421,656 號中所述。在一些具體實例中，聚矽氧界面活性劑可選自二甲聚矽氧烷共聚醇及烷基二甲聚矽氧烷共聚醇及其摻合物。該等聚矽氧界面活

性劑之實例包括二甲聚矽氧烷共聚醇與環甲聚矽氧烷之摻合物（諸如由 Dow Corning (Midland, MI) 以名稱 DC3225C 或 DC2-5225C 出售）、具有含有 5 至 22 個碳原子之烷基的聚烷基聚醚聚矽氧烷共聚物（諸如鯨蠟基二甲聚矽氧烷共聚醇，諸如由 EVONIK Goldschmidt 股份有限公司 (Essen, Germany) 以名稱 Abil® EM-90 出售之聚矽氧界面活性劑）、二甲聚矽氧烷共聚醇與環五矽氧烷(85/15)之混合物(諸如由 Goldschmidt 以名稱 Abil® EM-97 出售之聚矽氧界面活性劑)、經線性類型聚醚修飾之聚矽氧乳化劑（包括甲醚二甲聚矽氧烷，諸如 PEG-3 甲醚二甲聚矽氧烷、PEG-9 甲醚二甲聚矽氧烷、PEG-10 甲醚二甲聚矽氧烷、PEG-11 甲醚二甲聚矽氧烷及丁醚二甲聚矽氧烷（購自 Shin-Etsu (Akron, Ohio)））；經分枝型聚醚修飾之聚矽氧乳化劑（諸如 PEG-9 聚二甲基矽烷氧基乙基二甲聚矽氧烷 (Shin-Etsu)）、經烷基共修飾之分枝型聚醚聚矽氧（諸如月桂基 PEG-9 聚二甲基矽烷氧基乙基二甲聚矽氧烷 (Shin-Etsu)）、含有聚氧化烯之聚矽氧（諸如市售乳化劑 Silwet® 7001（由 Momentive Performance Materials (Albany, NY) 製造）、Dow Corning FG-10、購自 Momentive Performance Materials 之 Silwet® L-77（含有甲基端基及 1 個側基且平均分子量為 645 的經聚氧化烯修飾之七甲基三矽氧烷）及 Silwet® L-7608（含有氫端基及一個側基且平均分子量為 630 的經聚氧化烯修飾之七甲基三矽氧烷））；購自 Lambent Technologies 公司 (Gurnee, Illinois) 之 Lambent™ MFF-199-SW（含有氫端基及一個聚氧化乙烯側基且平均分子量為 600 至 1000）；基於聚矽氧共聚醇之羧酸酯，諸如購自 Lambent Technologies 公司之 SW-CP-K（含有鄰苯二甲酸酯端基及一個聚氧化乙烯側基且平均分子量為 800 至 1100）及 Lube CPI（含有鄰苯二甲酸端基及 3 至 5

個側基且平均分子量為 2900 至 5300)；烷基-二甲聚矽氧烷共聚醇界面活性劑，諸如美國專利第 7,083,800 號中所述，包括可以名稱「Abil® WE 09」、「Abil® WE 08」及「Abil® EM 90」(EVONIK Goldschmidt 股份有限公司, Essen, Germany) 購得之該等聚矽氧乳化劑，及陽離子聚矽氧乳化劑，諸如美國專利第 5,124,466 號中所述。

【0136】 陰離子界面活性劑包括(但不限於)以下中之一或多者：羧酸鹽，諸如(但不限於)烷基羧酸鹽(例如羧酸及/或其鹽)、聚烷氧基羧酸鹽(例如聚羧酸及/或其鹽)、醇乙氧基化物羧酸鹽、壬基酚乙氧基化物羧酸鹽或其組合；磺酸鹽，諸如(但不限於)烷基磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽(例如十二烷基苯磺酸及/或其鹽)、烷基芳基磺酸鹽、磺化脂肪酸酯或其組合；硫酸鹽，諸如(但不限於)硫酸化醇、硫酸化醇乙氧基化物、硫酸化烷基酚、烷基硫酸鹽、磺基丁二酸鹽、烷基醚硫酸鹽或其組合；磷酸酯，諸如(但不限於)烷基-磷酸酯；或其組合。例示性陰離子界面活性劑包括烷基芳基磺酸鈉、 α -烯烴磺酸鹽、脂肪醇硫酸鹽及其組合。

【0137】 例示性兩性界面活性劑(或兩性離子界面活性劑)包括(但不限於)咪唑啉衍生物、甜菜鹼、咪唑啉、磺酸甜菜鹼、丙酸鹽、氧化胺或其組合，包括咪唑鎊甜菜鹼、二甲基烷基月桂基甜菜鹼、烷基甘胺酸及烷基二(胺基乙基)甘胺酸。

【0138】 界面活性劑可以組成物中粒子之至少一部分上的塗層形式存在。低溫注射組成物中可包括界面活性劑且界面活性劑之量可取決於流體之組成或流體之流速或導管之尺寸或其組合。舉例而言，低溫注射組成物中可包括之界面活性劑的量以組成物之重量計可為約 0.1% 至約 25%。在

一些應用中，組成物中界面活性劑之量可為 0.2%至 10%、或 0.5%至 5%、或 0.001%至 1%。低溫注射組成物可包括之界面活性劑的量以組成物之重量計為 1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、16.5%、17%、17.5%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%、20.5%、21%、21.5%、22%、22.5%、23%、23.5%、24%、24.5%或 25%。

【0139】 4. 低溫注射組成物之製備

【0140】 低溫注射組成物可藉由此項技術中已知之混合流體與粒子之任何方法製備。製備微粒子或奈米粒子之分散液的方法為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 7,807,112 號；第 7,785,998 號及第 7,683,098 號；及美國專利申請公開案第 US2011/0085229 號；第 US2010/03118598 號；及第 US2009/0215255 號，其各自之揭示內容以引用的方式併入本文中）。舉例而言，本文所提供之低溫注射組成物可藉由將欲包括於注射組成物中之粒子引入可加壓混合槽內製備。貯槽可包括與低溫劑相容之混合器來攪拌液體低溫劑與粒子而使粒子分散於低溫劑中。混合槽可適合於包括再循環軟管，其包括與低溫劑相容且能夠經受住低溫而確保充分混合低溫劑與粒子且有助於使粒子分散在組成物中之低溫劑中的線上混合器（諸如可購自 Silverson、Admix、Fluko 及其他供應商）。混合裝置（包括線上混合器）為此項技術中所熟知（例如美國專利第 5,738,772 號；第 5,076,930 號；第 4,729,664 號及第 4,533,123 號）。

【0141】 亦可藉由提供注射器管路（其中在液體低溫劑流過球閥時經

由單向球閥將粒子引入液體低溫劑中)、向低溫劑液體中量入粒子隨後將其引入導管內之流體中來當場製備低溫注射組成物。

【0142】 C. 注射低溫注射組成物之方法

【0143】 本文所提供之低溫注射組成物可注射於導管內之流體中以可逆地調節穿過導管之流體的流量。可使用注射裝置穿過井管注射低溫注射組成物，從而將低溫注射組成物遞送於導管中之流體中且降低流體之溫度（參見共同所有之美國專利申請案第 13/161,411 號，作為美國專利申請公開案第 20110308259 號公開）。可為欲置放注射裝置提供井管中之通道而在啟動注射器系統時直接引導低溫注射組成物噴射於生產管筒中之流體中。舉例而言，井管之第一管柱（或兩個或兩個以上管柱，其具有較大直徑孔）的最後一段套管可包括用於將低溫注射組成物注射於流體中的管路。可在套管之各層中製造可用於向低溫注射器模組遞送低溫注射組成物之管路或導管，隨後使套管對準而產生將低溫注射組成物遞送至低溫注射器模組的通道，接著置放於井孔中。傳送低溫注射組成物之管路亦可併入兩個同心管道之間形成的環形空間中。套管之管道亦可經製造而在管道壁中包括一或多個通道充當遞送低溫注射組成物之通道。管道壁中之該等通道可藉由熟習此項技術者已知之任何方法製造。舉例而言，管道可經由射出成形製造而包括用於向注射器遞送低溫劑之所要通道。用於遞送低溫注射組成物之通道可在井管之內環內或在井管之槍鑽通道中。

【0144】 本文所提供之低溫注射組成物可單獨使用或與共同擁有之同在申請中的美國專利申請公開案第 20110308259 號（其全部揭示內容以引用的方式併入本文中）中所述的 CryoPlug 低溫熱力學閥系統結合使用。本

文所提供之低溫注射組成物可用於適合於冷卻導管及其中之流體的至少一部分的任何系統（例如參見美國專利第 7,546,873 號；第 5,836,167 號；第 4,441,328 號及第 4,370,862 號）。

【0145】 D. 低溫調節導管中之流量的方法

【0146】 本文提供低溫調節導管中之流量的方法。該等方法包括向導管內之流體中注射低溫注射組成物，諸如含有界面活性劑、低溫劑及含有凍結溶劑及導熱材料之粒子的凍結珠粒的組成物。相較於僅注射低溫劑所觀察之結果，引入低溫注射組成物改良自導管內之流體進行的熱能移除且提高自導管內之流體進行熱能耗散之速率。

【0147】 舉例而言，含有導熱材料之粒子的凍結珠粒可有助於自導管內之流體傳遞出熱能，加速流體之溫度降低及其固化及凍結。凍結珠粒之熔融自導管內之流體移除熱能。另外，凍結溶劑之熔融釋放導熱材料之粒子，其可充當成核位點，在其上或因此溫度降低之流體可固化，從而觸發凍結封堵物之形成。隨著流體之熱能降低潛在成核位點之數目增加可加速導管內多部分至少部分固化之固體流體的形成。多部分至少部分固化之固體流體可在導管壁上膠化，黏著（諸如藉由凍結於預冷卻導管上，例如如美國專利申請公開案第 20110308259 號中所述）於該壁，從而加快導管中流體之凍結封堵物的形成速率。導管內多部分至少部分固化之流體亦可彼此碰撞而形成較大聚集體，且在一些情況下，相較於僅將低溫劑注射於導管中之流體中時，聚集體之碰撞增加可足以引起在顯著較少時間內導管中凍結封堵物之形成。

【0148】 向導管內之流體中引入界面活性劑趨向於提供更均勻的凍

結流體。凍結珠粒可包括界面活性劑及具有高融化熱或高昇華熱之粒子，此可向系統中傳遞負熱能（由於低溫注射器流體吸收熱能，尤其藉由組成物中之粒子吸收熱能而促進），從而產生凍結用成核位點或至少提高導管中流動流體之黏度，以使熱交換器壁上之所得凍結或黏性粒子沈澱物附著於導管。

● **【0149】** 連接於導管且由外向內自導管及其內含物移除熱能之熱傳遞系統與藉由注射低溫劑、界面活性劑及含有導熱材料之粒子的凍結珠粒向導管內之流體中引入負熱能的組合可自流體快速移除熱能且在導管壁上形成且構建凍結流體，從而在導管中形成凍結封堵物。凍結珠粒可含有具有高昇華潛熱之物質（諸如乾冰）以自導管中之流體移除熱能。二氧化碳粒子之昇華及汽化自導管中之流體吸收昇華及汽化潛熱，從而冷卻流體。

● **【0150】** 因此，凍結珠粒可促進自導管內之流動流體傳遞出熱能，從而促進用於凍結至少一部分流動流體之成核位點（即所得凍結流體粒子）與其他凍結粒子聚結或直接沈澱而在導管壁上形成凍結流體。此熱傳遞（尤其向諸如可藉由啟動連接於導管之熱傳遞系統獲得的冷卻導管進行熱傳遞）可促進封堵物黏著於導管壁，以及提高導管內凍結流體在導管壁上且隨後在凍結流體層上之沈積速率。熱傳遞亦可相反地用於輔助自導管壁移去封堵物以恢復導管中流體之流動，其藉由自熱傳遞單元向導管及導管內之流體傳遞熱能以使凍結封堵物自導管之表面部分熔融且移去並且恢復流體通過導管之流動來達成。

【0151】 1. 熱傳遞系統

【0152】 本文所提供之方法包括啟動連接於導管之至少一部分(自其

提取熱能)的熱傳遞系統作為一步驟。可使用此項技術中已知之任何熱傳遞系統。該等熱傳遞系統之實例包括美國專利申請公開案第 20110308259 號及美國專利第 3,498,071 號；第 3,623,337 號；第 3,695,301 號；第 3,742,723 號；第 4,112,706 號；第 4,220,012 號；第 4,267,699 號；第 4,370,862 號；第 4,441,328 號；第 5,836,167 號；第 7,546,873 號及第 GB1584189 號中所述之熱傳遞系統。

【0153】 熱傳遞系統之組態可變化。熱傳遞系統可包括附著在導管周圍形成冷卻區之環形室，經由該冷卻區自導管及其中之流體提取熱能。熱傳遞系統可藉由此項技術中已知之致冷技術或經由暴露於低溫劑（諸如液化空氣或惰性氣體，諸如氫氣、氮氣、氖氣或氬氣）或藉由其組合而冷卻。特定熱傳遞系統描述於美國專利申請公開案第 20110308259 號中。

【0154】 例示性熱傳遞系統可包括可拆卸外殼，其具有用於封閉導管之一部分的側部及與導管部分之相對端以密封關係嚙合的端部，當組裝在導管周圍時側部及端部界定冷卻室，冷卻室在藉由自致冷劑供應模組向腔室中排放低溫劑而被填充時可操作，其限定一定體積之低溫劑，其中至少一部分以液相與導管之由外殼封閉之部分的外表面緊密接觸，可拆卸外殼包括容許低溫劑自致冷劑供應模組進入冷卻室的入口及自冷卻室排出用過之低溫劑的排出口。可拆卸外殼之側部可包括第一圓柱形半殼及第二圓柱形半殼，第一及第二殼各包括縱向延伸之凸緣部分，其共同起作用以允許該等殼彼此配對嚙合而形成封閉結構，外殼之端部包含徑向延伸之凸緣部分以與由外殼封閉之導管部分之相對端配對嚙合。

【0155】 啟動熱傳遞系統使得自導管及其中之流體提取熱能或向導

管及其中之流體輸入負熱能。在一些應用中，啟動熱傳遞系統包括向熱傳遞系統遞送致冷劑（諸如低溫劑）。在一些應用中，啟動熱傳遞系統包括自致冷系統向熱傳遞系統提供負熱能。可使用此項技術中已知之任何致冷系統產生用於熱傳遞系統之負熱能。致冷系統之實例包括尤其具有單級或旋轉式壓縮機之蒸氣壓縮致冷系統、熱交換單元、磁性致冷、低溫冷卻及吸收系統。熱交換單元為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 7,441,412 號；第 7,407,600 號；第 7,378,065 號；第 7,272,951 號；第 7,263,852 號；第 7,069,981 號；第 7,0287,68 號；第 7,013,668 號；第 6,185,953 號；第 5,787,722 號及第 5,582,239 號）。磁性致冷為基於磁卡洛里效應之冷卻技術。使用磁性致冷之裝置為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 7,603,865 號；第 7,596,955 號；第 7,481,064 號及第 7,114,340 號，及美國專利公開案第 US20100071383 號、第 US20090217675 號、第 US20090158749 號、第 US20090019860 號及第 US20070144181 號）。電熱傳遞裝置（諸如泊耳帖(Peltier) 裝置，例如參見美國專利第 7,218,523 號）亦可用作熱交換單元。低溫冷卻系統亦為此項技術中所知（例如參見美國專利第 7,921,657 號；第 7,415,830 號；第 7,273,479 號；第 7,185,501 號及第 6,658,864 號）。

【0156】 啟動熱傳遞系統可包括向裝置提供致冷劑或低溫劑，或提供功率至泊耳帖裝置或磁性致冷裝置或者打開泊耳帖裝置或磁性致冷裝置。熱傳遞系統之溫度及沿導管及/或導管內之溫度可用熱監測裝置或其他溫度感測器（諸如熱電偶）監測。熱監測裝置可耦接於電腦模組且向電腦模組提供輸入。

【0157】 負熱能或冷卻功率之來源（諸如致冷單元或致冷劑供應模

組)可經置放以使其極接近於欲被進行熱能提取之導管。藉由極接近於導管置放例如致冷單元,可使致冷單元至熱傳遞系統之軟管或管道之長度達最小。舉例而言,若欲凍結導管位於海床上,則先前技術之冷卻源一般位於表面上之船上或平台上且經由軟管或管道連接於冷卻單元,在海面風大浪急時此難以維持。替代地,負熱能或冷卻功率之來源(諸如致冷單元或致冷劑供應模組)可經置放以使其極接近於欲被進行熱能提取之導管。對於表面下海洋環境,可使用可浸沒之外殼來封閉負熱能之來源(例如致冷單元)。

【0158】 本文所提供之方法可在海底及表面上層使用。該等方法可手動執行或可經組態以諸如藉由用適當軟體程式化之電腦遠距離控制。熱傳遞系統可包括熱監測裝置,其可連接於導管之一或多個點以監測熱梯度且可包括在熱傳遞系統與導管之間的界面處以監測界面之溫度。控制熱傳遞系統或與熱傳遞系統通訊之電腦及熱監測裝置可監測熱梯度及/或熱交換速率且控制任一者或兩者以最小化或消除導管上之熱應力。遠距離控制熱傳遞系統可包括例如啟動及關閉致冷單元及閥致動。系統亦可包括溫度及壓力監測裝置,其可經由電腦遠距離監測或存取。

【0159】 當該方法在水下(諸如在洋底)使用時,可使用可完全浸沒之致冷單元。可自表面(例如自船隻或平台)諸如藉由連接之線或電纜控制浸沒之致冷器系統,該等線或電纜可在熱能提取系統與表面之間提供功率、通訊及監測。致冷單元可封閉於壓力容器或外殼中以使暴露於水達最小且可調節容器或外殼內之壓力。致冷單元及其壓縮機驅動馬達可由表面船隻或平台之供應器或經由電池或浸沒之發生系統提供功率。

【0160】 2. 注射裝置

【0161】 本文所提供之方法包括啟動連接於導管之注射裝置作為一步驟。可使用經組態以使得可經由導管向其中之流體中引入材料的任何裝置。注射裝置可包括配有噴嘴以定向施用或分散低溫注射組成物之注射器。注射裝置之實例描述於美國專利第 5,403,089 號中。流量噴嘴及注射裝置之實例描述於例如美國專利第 4,095,747 號；第 4,350,027 號；第 4,789,104 號；第 5,105,843 號；第 5,385,025 號；第 5,527,330 號；第 5,944,686 號；第 6,070,416 號；第 6,164,078 號；第 6,363,729 號及第 7,740,287 號及美國專利申請公開案第 2002-0139125 號、第 2008-0048047 號及第 2011-0308259 號中。特定注射裝置描述於美國專利申請公開案第 2011-0308259 號中。

【0162】 注射裝置可包括一或多個可啟動閥，其可調節進入注射裝置之注射器及/或穿過該等注射器之物質的流量。注射裝置亦可包括欲經由注射器注射於流體中之物質的來源與注射器之間的遠距離可啟動螺線管閥。舉例而言，注射裝置中可包括調節供應模組至注射器及穿過注射器之低溫注射組成物之流量的調節閥。可使用任何適當管路或管道（包括絕緣管路或管道）將欲經由注射器注射且進入導管內之流體的物質傳送至注射裝置。舉例而言，低溫注射組成物可經由絕緣管道（諸如藉由使用夾套式高密度聚乙烯、聚胺基甲酸酯及/或玻璃纖維強化型聚酯樹脂絕緣管道、真空夾套管道或雙同心預力管道）自供應模組傳輸至注射裝置（例如參見美國專利第 3,530,680 號；第 3,693,665 號；第 3,865,145 號及第 4,219,224 號）。

【0163】 注射裝置可包括文氏泵，諸如流體噴射器。在該等系統中，流動流體可穿過管道組態，該等組態產生足以吸入欲與流動流體（諸如低

溫劑或溶劑或其組合)混合之粒子(諸如凍結珠粒)的壓差。噴射器系統為此項技術中所熟知(例如參見美國專利第 4,165,571 號;第 5,522,419 號;第 5,743,637 號;第 5,993,167 號;及第 6,450,775 號)且可經修改而用於本文所述之低溫劑流體。例示性噴射器可經組態而包括噴嘴,其可引導流體(諸如低溫劑)形成噴射流;文氏結構,及噴嘴與氣隙之間的氣隙。在使用時,流體噴射流穿越氣隙且進入文氏結構。文氏結構包括入口;用於向流體噴射流遞送凍結珠粒之側通道;及腔室,在該腔室中夾帶凍結珠粒且凍結珠粒與流體藉由流體流動而混合。

【0164】 可經由排放端位於文氏結構入口附近之管路、管道或斜道向文氏結構供應凍結珠粒或其他粒子,其中藉由文氏結構中之高速流體流動產生的真空(負壓)用於自管路、管道或斜道向文氏結構中吸入微粒物質。控制添加至導管內之流體中的凍結珠粒或其他粒子的量的一種方法為包括計量裝置(諸如螺旋鑽筒)來藉助於驅動螺旋鑽之變速馬達調節流過螺旋鑽且進入文氏混合室之凍結珠粒的量。可使用此項技術中已知之任何計量裝置或流量調節裝置來計量添加至流動流體中之粒子的量,從而調節添加至流過噴射器之低溫劑或其他流體中之粒子(例如凍結珠粒)的量。

【0165】 注射裝置之注射器、管路及/或管道可由適合於其使用條件的任何材料製成。舉例而言,對於深海鑽探應用,管路或管道可經工程設計而耐受在深海鑽探之深度(包括水下約 7,000 呎之深度)下存在的高水壓。熟習此項技術者可選擇用於該等應用之管道或管路的適當材料及厚度或設計。管道或管路可包括徑向或側向強化物以在深海鑽探深度下存在之水壓的壓力下經受住崩塌。管道或管路可經製造而厚度使得管道或管路可耐受

由深海鑽探之海深處之水壓造成的再成型或壓碎。例示性材料包括不鏽鋼、鋁、銅或低溫相容性聚合物（諸如纖維強化型環氧樹脂複合物及超高分子量聚乙烯）。注射器、管路或管道亦可由延性斷裂模式高於鋼且脆性斷裂模式低於鋼之合金組成。例示性合金包括美國專利第 5,352,304 號；第 6,183,573 號；第 6,212,891 號；第 7,235,212 號；第 7,648,597 號及第 7,727,463 號中所述之合金。在啟動時，注射裝置之注射器將材料引入導管內之流體中。

● **【0166】** 管路或管道可經建構而可用於環境壓力或用於高壓環境。管路或管道可經絕緣而使來自周圍環境之熱污染達最小。可使用熟習絕緣管道之技術者已知之任何技術。管路或管道可圍繞或包封於不導熱材料中。管路或管道可封閉於熱分隔構件中。熱分隔構件可包括由不導熱材料製造或含有不導熱材料之蓋。具有低熱導率之材料的實例包括瀝青、水泥、黏土、混凝土、陶瓷填充之可麗耐、軟木、棉絨絕緣材料、矽藻土、環氧樹脂、玻璃纖維、泡沫玻璃、玻璃珠或珠粒、玻璃絨、石膏、菱鎂礦、氧化鎂絕緣材料、礦物絕緣材料、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠絕緣材料、發脹聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、砂子、矽氣凝膠、苯乙烯發泡體、胺基甲酸酯發泡體、蛭石、乙烯酯及具有低熱導率之液體（諸如 CFC-11、HCFC-141b、甲醇、乙醇、甘油、乙醚、丙酮、乙二醇、含有玻璃（諸如玻璃纖維或玻璃珠粒）之不導熱聚矽氧流體及丙二醇）及其組合。

【0167】 注射裝置之注射器可經組態以使注射器在向流體中注射物質時與導管內之流體接觸。注射裝置之注射器可經組態以使注射器與導管

中之流體不接觸。舉例而言，注射器可為導管側之開口，諸如流量管筒側之開口。注射器可包含一口，經由該口向導管中引入物質（諸如低溫劑或凍結珠粒或界面活性劑或其任何組合或低溫注射器組成物）以使低溫劑或凍結珠粒或界面活性劑或其組合或低溫注射器組成物與導管內之流體接觸。注射單元之注射器可包括分隔機構以控制向導管中之流體中引入物質。可使用此項技術中已知之任何分隔機構。在一些具體實例中，注射裝置之注射器中可包括止回閥。止回閥可用作分隔機構及/或可用於阻止導管中之流體（諸如流量管筒中之油）回流至注射裝置中。

【0168】 可使用在低溫下操作之任何閥。並非所有具體實例均需要止回閥。舉例而言，在供應模組在大於導管或管筒之預期內部壓力的壓力下遞送低溫注射組成物的具體實例中，低溫注射組成物由供應模組向注射器之流動經阻止後，不需要止回閥。可包括止回閥作為用於啟動閥之設備的一部分。注射裝置可由手動或遠距離操作之閥與導管或管筒分隔，該閥適合於含有導管中之類型及壓力的流體。

【0169】 注射裝置可包括複數個注射器。個別注射器可與其他注射器獨立地啟動。舉例而言，界面活性劑之注射器可與低溫劑注射器組合啟動，從而向導管內之流體中同時注射界面活性劑與低溫劑。界面活性劑之注射器可在低溫劑注射器啟動前啟動，從而向導管內之流體中引入界面活性劑，隨後向流體中注射低溫劑。界面活性劑之注射器可在引入凍結珠粒之注射器啟動後啟動，從而向導管內之流體中注射凍結珠粒後向流體中引入界面活性劑。界面活性劑之注射器可在引入低溫注射組成物之注射器啟動前啟動，從而向導管內之流體中引入界面活性劑，隨後向流體中注射低溫

注射組成物。

【0170】 引入物質(諸如表面活性劑或凍結珠粒或低溫劑或低溫注射組成物或其組合)可由可打開及封閉之機械閥控制。閥可手動或遠距離控制，諸如藉由包括電腦操作或可電啟動之閥。在啟動時，閥打開而向導管內之流體中引入材料。

【0171】 注射裝置中或向注射裝置遞送材料之管道或管路或其任何組合中可包括流速計。流速計可與電腦模組通訊。流速計之資料可用於測定穿過注射裝置之物質的流量，且可用於手動或藉由電腦控制自動調節流向導管內之流體中之物質的速率。流速計可包括在物質供應模組至來自注射裝置之注射器的物質向流體中之出口點的流體連通路徑中以測定穿過系統之物質的流速。此項技術中已知之任何流量計可用於系統中。流量計可包括槳輪式流量計、渦輪流量計、磁流量計、光感測器、電磁速度感測器、柯氏力流量計 (coriolis force flow meter)、熱流量計、超音波流量計或此項技術中已知之任何其他類型的流量計。此項技術中已知之流量計的實例包括美國專利第 7,730,777 號；第 7,707,898 號；第 4,934,196 號；第 4,422,338 號及第 RE 31,450 號；及美國專利申請公開案 2009-0281671、2005-0288873 及 2004-0244498。

【0172】 可為欲置放之注射裝置提供井管中之通道以在啟動注射系統時引導材料(諸如低溫劑、凍結珠粒、界面活性劑、低溫注射組成物或其組合)向導管(例如生產管筒)中之流體中引入。可在套管之各層中製造可用於向注射裝置遞送欲注射於流體中之物質的管路、管道或導管，隨後使套管對準而產生將物質遞送至注射裝置的通道。傳送欲注射物質之管

路或管道亦可併入兩個同心管道之間形成的環形空間中。

【0173】 注射裝置可包括其他成分，諸如流量控制計量閥、隔離閥、緊急關閉閥、過壓閥、分流閥、加熱單元、熱監測裝置及用於自動控制裝置之電腦模組或任何連接成分。電腦模組可與加熱單元、閥、流速計及熱監測裝置通訊及/或控制該等成分。電腦模組之電腦處理器可控制流量控制計量閥以提供通過注射裝置之注射器進入導管內之流體的材料（例如凍結珠粒或低溫注射組成物）的流量。

【0174】 3. 凍結珠粒

【0175】 本文所提供之方法可包括向欲被進行熱能提取之導管內之流體中引入凍結珠粒。凍結珠粒可含有例如導熱材料之粒子及溶劑。導熱材料可包括例如銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、銻、鐵、鉛、鎂、鉬、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。粒子可包括氧化物。氧化物可包括以下項之氧化物：氧化鋁、鋁、鋇、鈹、鈹、鉻、鈷、銅、鈳、鐵、鎂、錳、鉬、鎳、鈮、二氧化矽、矽、銀、鈹、鈳、錫、鈦、鎢、鈳、鈳、鋅、氧化鋳或鋳或其組合。

【0176】 凍結珠粒內或表面上之導熱材料之粒子可包括選自以下之材料：碳纖維、碳奈米結構、聚乙炔纖維、鋁碳化矽、鋁石墨、氮化鋁、氮化矽陶瓷及其組合。例示性碳奈米結構包括碳奈米管、碳巴克球、碳奈米帶及碳奈米線及其組合。

【0177】 凍結珠粒可包括具有高比熱之材料。珠粒可包括經選擇由具有高容積熱容之材料製成或含有該材料的粒子。舉例而言，珠粒可含有容積熱容大於 1 之材料、尤其容積熱容大於約 1.5 之材料的粒子。該等材料之

實例包括石墨、熔融二氧化矽、研磨花崗岩、銀、金、鎢、鋅、銅及鐵。

凍結珠粒可包括經選擇而具有例如大於 $0.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $0.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或大於 $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之比熱容 c_p 的粒子。凍結珠粒可包括可經選擇而具有約 $0.25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $2.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或約 $0.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、或約 $0.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之比熱容的粒子。詳言之，凍結珠粒可包括可經選擇而具有大於約 $0.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之比熱容的粒子。

【0178】 舉例而言，凍結珠粒可包括以下材料之粒子：石蠟 (c_p 為 $2.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或凍結水 (c_p 為 $2.11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋰 (c_p 為 $3.58 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或固體聚乙烯 (c_p 為 $2.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈹 (c_p 為 $1.82 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋁 (c_p 為 $0.897 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或玻璃 (c_p 為 $0.84 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或碎花崗岩 (c_p 為 $0.79 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或石墨 (c_p 為 $0.71 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或二氧化矽 (c_p 為 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈦 (c_p 為 $0.52 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鐵 (c_p 為 $0.45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鉻 (c_p 為 $0.45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鋅 (c_p 為 $0.387 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或銅 (c_p 為 $0.385 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或銀 (c_p 為 $0.233 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鎳 (c_p 為 $0.231 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或錫 (c_p 為 $0.227 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鎢 (c_p 為 $0.134 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或金 (c_p 為 $0.129 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、或鈹 (c_p 為 $0.123 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$) 或其組合。凍結珠粒可包括可為碳奈米管或碳富勒烯之粒子。凍結珠粒可包括可為或含有固體二氧化碳之粒子，其昇華熱為 25.2 kJ/mol 或 $570 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。凍結珠粒可為空心的或可包括包埋氣體以使凍結珠粒可懸浮或易於再懸浮於注射組成物中。減小凍結珠粒之尺寸可產生懸浮或易於再懸浮且因此可有助於注射於導管內之流體中的粒子。

【0179】 如由特徵長度（例如直徑）所量測，凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子的典型尺寸為 50 nm 至 $10 \mu\text{m}$ 。凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子可經選擇而為奈米粒子，諸如直徑為 50 至 1000 nm 之粒子，尤其 D50

為 90 nm 至 500 nm、或大於 100 nm 或小於 1000 nm、或小於 900 nm、或小於 800 nm 之粒子。凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子亦可經選擇而為微粒子，諸如直徑為 1 微米或大於 1 微米之微粒子。

【0180】 凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子可經選擇而具有任何所要尺寸及/或形狀。舉例而言，粒子可為立方形、片狀、顆粒狀、圓柱形、環狀、棒狀、針狀、稜柱形、圓盤狀、纖維狀、金字塔形、球狀、球形、長球形、扁球形、橢球形、卵形或無規非幾何形狀或此等形狀之任何組合。

【0181】 凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子的尺寸及/或形狀可經選擇以對粒子之表面積進行選擇，例如使表面積最大化，或者有助於成核或導管內凍結流體之多種情況的形成。舉例而言，增加比表面積之一種方法為選擇表面幾何形狀不太均勻之粒子。粒子表面幾何形狀愈不規則或愈參差不齊，表面積與該粒子之體積的比率愈大。增加比表面積之另一方法為減小粒徑。舉例而言，可使用比表面積在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之粒子。凍結珠粒中所含之導熱材料之粒子亦可經選擇而具有小於 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或小於 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或小於 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、小於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積。

【0182】 凍結珠粒可包括溶劑。溶劑可包括任何已知溶劑。例示性溶劑包括乙醛、丙酮、乙腈、丙烯醛、苯、苯甲腈、溴-苯、丁醇、乙酸丁酯、正丁胺、第三丁胺、丁基溴、卡必醇乙酸酯、二硫化碳、四氯化碳、氯苯、氯仿、環己烷、環己酮、環戊烷、間二氯苯、鄰二氯苯、二乙基卡必醇、乙醚、二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙基溴、乙二醇、乙基甲基酮、甘油、庚烷、庚酮、己烷、己醇、1,5-己二烯、乙酸異戊酯、異辛烷、異戊烷、異

- 丙醇、甲醇、甲基環己烷、硝基乙烷、硝基甲烷、正辛烷、辛醇、異戊烷、間戊烷、丙醇、丙二醇、吡啶、甲苯、噻吩、三氯乙烯、水、間二甲苯、對二甲苯及其組合。

● **【0183】** 以凍結珠粒之重量計，凍結珠粒中溶劑之量可在 0.05%至 85%、或 0.5%至 75%、或 1%至 50%、或 5%至 50%或 5%至 25%範圍內。注射於導管內之流體中的低溫注射組成物中凍結珠粒之量以流體之重量計可在 0.05%至 95%、或 1%至 90%、或 5%至 85%、或 10%至 70%、或 15%至 65%、或 20%至 60%、或 25%至 50%、或 25%至 75%、或 30%至 80%、或 40%至 90%、或 50%至 95%範圍內。

● **【0184】** 因為通過導管之流速可變化，故通常宜用桶（或 bbl，其中 bbl = 42 美國加侖或約 159 L）表示流體之量。經由注射低溫注射組成物添加至導管內之流體中的凍結珠粒的量可在 0.01 至 150 磅/桶範圍內、或在 0.1 至 125 磅/桶範圍內、或在 0.5 至 100 磅/桶範圍內、在 1 至 75 磅/桶範圍內或在 1.5 至 50 磅/桶範圍內。

● **【0185】** 在一些情況下，凍結珠粒可含有凍結水。在例示性方法中，視情況含有非離子、離子或兩性離子表面活性劑或其組合之水溶液可分散且以微滴形式噴灑於溫度為 0°C 或 0°C 以下之凍結珠粒之表面上。舉例而言，受控環境室內之氣溫可降至約-5°C 或-10°C 或-15°C 之溫度，且相對濕度為 95%至 100%。將接受部分或完全冰塗層之凍結珠粒冷卻至低於-20°C 之溫度，且藉由用乾燥氣體來源（諸如乾燥壓縮空氣或氮氣或氬氣）攪拌而流體化，以使凍結珠粒以氣體中之懸浮粒子形式遞送至受控環境中。當凍結珠粒進入高濕度之受控環境室時，水蒸氣在凍結珠粒之表面上冷凝，從而

在凍結珠粒表面上形成至少部分凍結水塗層。含有欲塗佈凍結珠粒之氣體之流量可經調節而增加或減少進入受控環境室之凍結珠粒的量，從而改變可在凍結珠粒上冷凝之水的量。受控環境室之相對濕度及受控環境室內之氣溫或兩者可經調節以改變可在凍結珠粒上冷凝之水的量。

【0186】 凍結珠粒或欲凍結而在含有導熱材料之粒子的凍結珠粒上形成凍結水部分或完全塗層的水或溶劑中可包括界面活性劑。界面活性劑可用於降低水之表面張力，從而促進精細水滴之形成。凍結珠粒或塗佈凍結珠粒之水中可包括此項技術中已知之任何界面活性劑，包括陽離子、陰離子、非離子及兩性離子界面活性劑，包括聚矽氧界面活性劑。此項技術中已知之任何界面活性劑亦可經由注射裝置注射於導管內之流體中。例示性界面活性劑在此項技術中進行論述（例如參見美國專利第 3,760,598 號；第 4,634,050 號；第 6,464,148 號；及第 7,562,831 號）且在上文前述部分中進行論述。本文所述之界面活性劑的任何組合可併入低溫注射組成物中或在注射低溫注射組成物同時、之前或之後注射於導管內之流體中。注射於導管內之流體中的界面活性劑之量可變化且可取決於流體之組成或流體之流速或導管之尺寸或其組合，因此所添加界面活性劑之精確量在某種程度上視情形而定。所添加界面活性劑之量可用每加侖或公升流體界面活性劑之量表示。可使用標準計算法計算導管指定區域（諸如所連接熱傳遞系統下之冷卻區）中之流體的量。因為通過導管之流速可變化，故通常宜用桶或 bbl 表示流體之量。藉由注射含有包括界面活性劑之凍結珠粒的低溫注射組成物或藉由向導管內之流體中注射界面活性劑而添加至導管內之流體中的界面活性劑之量可在 0.01 至 100 磅/桶範圍內、或在 0.1 至 75 磅/桶範圍內、

或在 0.5 至 70 磅/桶範圍內、或在 1 至 60 磅/桶範圍內或在 2.5 至 50 磅/桶範圍內。晶核（諸如無機及有機粒子，包括黏土礦物及矽藻土）亦可添加至珠粒中。

【0187】 當該等方法欲用於高壓環境中(諸如水下、尤其深海應用中)時，凍結珠粒可包括具有高熔化潛熱或高昇華熱之粒子，諸如二氧化碳之固體粒子。該等粒子可具有任何尺寸或幾何形狀，且較佳粒子之尺寸為微米或次微米。相較於在相同高壓條件下不具有高熔化潛熱材料或昇華熱材料之粒子的情況下可得，在注射於導管內之流體中之凍結珠粒中包括具有高熔化潛熱或昇華熱之粒子使得單位質量流體產生較高熱傳遞能力。當將含有高熔化潛熱材料之粒子的凍結珠粒引入導管內之流體中時，凍結珠粒吸收熱能、尤其熔化熱，且釋放高熔化潛熱材料之粒子，該等粒子吸收其他熱能，從而自流體吸收足夠熱能而使導管中之流體自液態轉變為固態。

【0188】 製備奈米粒子及微粒子之方法為此項技術中所熟知(例如參見美國專利第 7,834,468 號；第 7,621,976 號；第 7,521,394 號；第 7,498,005 號；第 7,413,725 號；第 7,332,351 號；第 7,259,101 號；第 7,160,525 號；第 6,870,047 號；第 6,726,934 號；第 6,623,761 號；第 6,548,264 號；第 5,665,277 號；及第 5,618,475 號；及美國專利申請公開案第 US2011/0218364 號；第 US2011/0091560 號；第 US2010/00267549 號；第 US2010/0139455 號；第 US2010/0087337 號；第 US2009/0158890 號；第 US2009/0029064 號；第 US2007/0080054 及第 US2006/0228554 號，其各自之描述內容以全文引用的方式併入本文中)。

【0189】 凍結珠粒可藉由此項技術中已知之任何方法製備。舉例而

言，球體或珠粒可藉由以下步驟製備：在溶劑（諸如水、乙醇及異丙醇或恆沸丙醇（含有未藉由蒸餾移除之水））及其他視情況存在之成分（諸如表面活性劑）中產生導熱粒子（諸如碳奈米結構或聚乙炔纖維，參見美國專利第 4,020,265 號；第 3,928,516 號；第 3,933,722 號；第 3,816,374 號；第 3,852,235 號；及第 3,709,863 號）之漿液，隨後將量測量之漿液滴於低溫液體（諸如液態氮或氬）中，且收集所形成之凍結珠粒。其他方法為此項技術中所知（參見例如美國專利第 6,354,091 號；第 6,348,431 號；第 5,550,044 號；第 4,975,415 號；及第 3,516,935 號）。

【0190】 4. 熱提取

【0191】 當使用本文所述之低溫注射組成物、裝置及系統時，熱傳遞系統可自導管提取熱，且可以受控速率進行以免在導管中產生熱應力。隨時間變化，隨著導管之溫度降低，降低之溫度將使導管內之材料（諸如水或油或其組合）變厚且固化，從而形成導管之封堵物。在一些情況下，導管之溫度可降至 -20°C 至 -100°C 、或 -30°C 至 -100°C 、或 -50°C 至 -100°C 、或 -20°C 至 -90°C 、 -30°C 至 -120°C 、或 -50°C 至 -150°C 或 -10°C 至 -150°C 的溫度。在一些情況下，導管之溫度可降至 -20°C 或低於 -20°C 、或 -30°C 或低於 -30°C 、或 -40°C 或低於 -40°C 或 -50°C 或低於 -50°C 的溫度。在一些情況下，導管之溫度可降至 -80°C 或低於 -80°C 、或 -100°C 或低於 -100°C 、或 -150°C 或低於 -150°C 或 -200°C 或低於 -200°C 的溫度。在一些情況下，連接於導管之夾套可將導管及其中之流體的溫度降至 -40°C 至 -60°C 的溫度、或 -20°C 至 -250°C 的溫度、或 -30°C 至 -240°C 的溫度、或 -40°C 至 -220°C 的溫度或 -50°C 至 -200°C 的溫度。

【0192】 自導管內之流體及導管提取熱能將緩慢凍結欲被進行熱能

提取之凍結導管內流體（諸如水或油）的層上之層，從而減小導管之內徑且最終形成封堵物而用凍結封堵物密封導管。封堵物可維持所要時間量，例如直至導管修復。熱傳遞系統凍結導管且凍結導管內之流體（諸如水或油）而積累且形成阻止液體流過導管之封堵物所要的時間量取決於置於系統中之負熱能之量或自系統提取熱能之速率。在一些應用中（諸如在北極區域或在深海鑽探應用中），環境條件可能極冷。在該等應用中，無需大幅冷卻管道及其中之流體以在導管內部積累凍結流體油或水沈積物或其組合。

● **【0193】** 在本文所提供之方法中，熱傳遞系統可包括連接於完好的導管之夾套且必要時在導管發生故障或破壞之情況下作為導管之緊急關閉機構啟動。在該等情況下，本文所提供之系統具有預防性。本文所述之系統亦可用於提供一種阻止流體流過破壞或破裂之導管的方法。在該等情況下，方法可包括鑑別導管中之破壞位點；使用諸如本文所述之熱傳遞系統且將夾套連接於導管完好區域中斷裂、破壞或破裂下（相對於流過導管之方向）的點；及啟動熱傳遞系統足夠時間以形成流體之凍結封堵物，其阻止流體流過導管。在本文所提供之方法中，熱傳遞系統可維持在有效之熱交換狀態下直至可對導管進行修復為止。

● **【0194】 5. 恢復導管中流體之流動**

【0195】 該等方法可包括以下操作作為一步驟：提高熱傳遞系統之溫度以使其向導管及因此導管內之流體提供熱能，從而至少部分或完全熔融凍結封堵物且恢復流體通過導管之流動。

【0196】 在本文所提供之方法的溫熱階段，例如在完成修復且需要移

除凍結封堵物且恢復流體通過導管之流動後，可緩慢升高液體低溫劑熱傳遞流體之溫度。溫度可以使導管不經受熱應力且不影響導管之拉伸強度或破裂強度的速率升高。隨著液體低溫劑熱傳遞流體之溫度提高，導管壁之溫度提高。在特定溫度下，凍結封堵物開始熔融且自導管之內表面脫離。封堵物與導管之內表面脫離後，導管內之流體壓力將移去凍結封堵物，恢復流體通過導管之流動。

【0197】 在本文所提供之一些方法的溫熱階段，例如在完成修復且需要移除凍結封堵物且恢復流體通過導管之流動後，連接於導管之夾套內的加熱器可不對稱地啟動，僅向導管一側提供熱能。加熱器之溫度可以使導管不經受熱應力且不影響導管之拉伸強度或破裂強度的速率升高。隨著凍結封堵物一側之導管溫度提高，熱能施用點處之導管壁的溫度提高。在特定溫度下，熱能施用點處之凍結封堵物開始熔融且與熱能施用點處之導管的內表面脫離。封堵物與熱能施用點處之導管的內表面脫離後，流體開始流過導管與仍連接於導管之對側的凍結封堵物之間間隙。此使得穿過封堵物之流體的流量增加，直至封堵物熔融或完全脫離。封堵物熔融或與導管完全脫離後，流體通過導管之流動恢復。

【0198】 溫熱可藉由使溫度高於導管之熱傳遞流體流過熱傳遞系統達成。熱傳遞系統可包括加熱元件，其在嚙合且啟動時可提高凍結封堵物位點處導管之溫度，從而熔融封堵物或降低封堵物與導管之黏著力，從而恢復通過導管之流動。

【0199】 熱傳遞系統可包括加熱裝置，其可經配置而向導管內之凍結流體之封堵物的區域中的導管單側或定向提供熱。此向接近導管內之凍結

封堵物的導管定向施加熱能允許針對性地熔融封堵物，諸如從而形成穿過封堵物之通道，液體流體可在凍結封堵物仍黏著於導管內壁時流過該通道。此防止凍結封堵物穿過導管發生彈射，且允許可控地恢復通過導管之流體流動。

【0200】 可使用此項技術中已知之任何加熱裝置。舉例而言，一或多個個別分隔加熱單元（諸如美國專利第 4,849,611 號中所述）可安置在夾套中，從而使得定向熱能可施用於與內部凍結封堵物相鄰之導管。其他加熱裝置亦可安置在夾套內，諸如美國專利第 7,461,691 號中所述之居里溫度加熱器（Curie temperature heater）、或美國專利公開案第 2005-0092483 號中所述之限溫加熱器、或美國專利公開案第 2004-0020642 號中所述之導管內導體熱源、或美國專利第 3,793,716 號中所述之加熱絲或美國專利第 4,238,640 號中所述之電阻加熱絲。可使用之其他加熱裝置包括美國專利第 7,066,730 號；第 4,238,640 號；第 3,971,416 號；及第 3,814,574 號中所述之加熱裝置。

【0201】 6. 受控速率之凍結

【0202】 亦提供一種用於以受控速率凍結填充導熱金屬導管之流體的方法及系統。本發明所揭示之系統及方法提供經由液體低溫劑熱傳遞流體快速冷卻導管及其中所含之流體的能力。導管之快速冷卻可藉由精確控制且調節引入系統之液體低溫劑熱傳遞流體隨時間變化的溫度達成。以受控速率凍結導管之方法可包括以下步驟：(i) 以與內部含有流體之導管熱接觸之方式置放熱交換單元；(ii) 啟動熱交換單元以自導管及其中之流體排出熱能且傳遞至熱交換單元；及 (iii) 迅速耗散由熱交換單元吸收之熱從而阻止熱自熱交換單元再循環返回導管。

【0203】 本發明所揭示之低溫注射組成物、系統及方法提供用熱交換單元主要經由強制對流冷卻使用與導熱導管熱連通之液體低溫劑熱傳遞流體的層流快速冷卻導熱導管及導管中所含之流體的能力。另外，本發明之系統及方法能夠以寬範圍之冷卻速率提供導管之快速冷卻，且亦可在指定位點保持導管之溫度在任何指定溫度下以產生且維持導管內之流體的凍結封堵物，而不會在導管中誘生熱應力。

【0204】 導管之冷卻可藉由控制且調整引入與導管流體連通之夾套的液體低溫劑熱傳遞流體隨時間變化的溫度達成。在一個具體實例中，系統可適合於提供逐步或快速溫度下降而在導管內產生較高程度之次冷卻，從而使導管之流體中的任何相轉變（例如水轉化為冰）之放熱效應達最小。本文所提供之以受控速率凍結或低溫冷卻系統及方法可適合於提供液體低溫劑熱傳遞流體之流量來實現每分鐘約-5°C或每分鐘約-10°C之溫度勻速下降而提供導管之快速冷卻但使導管中之任何熱誘導應力達最小。可增加液體低溫劑熱傳遞流體流之流量以實現每分鐘約-15°C之溫度勻速下降。可增加液體低溫劑熱傳遞流體之流量以實現每分鐘約-20°C、或每分鐘約-25°C或每分鐘約-30°C之溫度勻速下降。引至夾套之液體低溫劑熱傳遞流體之溫度可藉由調節致冷單元來調整或調節。

【0205】 精確控制導管之冷卻速率的能力可提供諸多益處。凍結過程之適當設計可減小應力，且本發明之系統及方法允許精確控制凍結過程而達成凍結過程之均勻性，同時使導管中之熱誘導應力達至最小。

【0206】 7. 其他方法

【0207】 亦提供形成導管（諸如井或管道）中之流體（諸如油或氣體）

的暫時凍結封堵物的方法以阻止流體流過導管。在一些方法中，封堵物用於油井中暫停生產。在一些情況下，油井可為地上管道，而在其他情況下，油井可在近海且可為深海油井。在本文所提供之系統及方法中，封堵物可當場形成且可藉由使封堵物被動熔融或藉由受控調節與導管流體連通之夾套中的液體低溫劑熱傳遞流體的溫度而容易地移除。

● **【0208】** 提供一種暫時阻止管道（包括近海井）中之油及/或氣體流動的方法，其包括將含有液體低溫劑熱傳遞流體之夾套連接於管道以使夾套與管道之至少一部分熱接觸，及安裝注射器模組，其在啟動時向管道中之流體中（諸如直接向井中之油中）注射本文所提供之低溫注射組成物。注射裝置向流體中注射本文所提供之低溫注射組成物以冷卻流體。在一些具體實例中，注射裝置最接近於流過管道之流體來源安置，使得向流體中注射低溫注射組成物在流體到達夾套所連接之管道區域前冷卻流體。本文所提供之含有夾套之熱傳遞系統可啟動足夠時間而形成阻止流體流過導管之流體凍結封堵物且維持凍結封堵物牢固地附著於管道之內壁，從而阻止● 流體流過管道中之封堵物。

【0209】 熱傳遞系統之夾套可連接於完好的導管且在熱傳遞裝置之連接點上的導管發生故障或破壞之情況下該系統可作為導管之緊急關閉機構啟動。在該等具體實例中，該方法充當阻止或最小化油溢向環境中之預防性處理。本文所提供之方法可阻止流體流過破壞或破裂之導管。在該等情況下，方法可包括鑑別導管中之破壞位點；將熱傳遞裝置（諸如本文所述）之夾套連接於導管完好區域中斷裂、破壞或破裂前（相對於流過導管之方向）的點；在夾套前（相對於流過夾套之方向）連接注射裝置；及啟

動熱傳遞系統或注射器或兩者足夠時間以形成流體之凍結封堵物，其阻止流體流過導管。在一些方法中，熱傳遞系統可維持在有效之熱交換狀態下直至可對導管進行修復為止。該方法亦可包括以下操作：提高液體低溫劑熱傳遞流體之溫度以使其向導管提供熱能，從而熔融凍結封堵物且恢復流體通過管道之流動。

【0210】 亦提供暫時分隔油井之方法，該等方法包括以下步驟：啟動連接於油井中之生產管筒之一部分的熱傳遞系統以使其與生產管筒之至少一部分熱接觸，及啟動安裝在導管上之注射器模組使得在啟動時注射裝置向流體（諸如生產管筒中之油）中注射本文所提供之低溫注射組成物，其中向油中注射低溫注射組成物在油與生產管筒之熱傳遞系統之夾套所連接之區域接觸前降低油之溫度，且夾套自油提取足夠熱能以使油或油中之成分凍結且形成可逆地附著於生產管筒之側壁的封堵物。

【0211】 亦提供形成導管（諸如井）中之流體（諸如油或氣體）的暫時凍結封堵物的方法以阻止流體流過導管。在一些方法中，封堵物用於油井中暫停生產。油井可為地上管道，或油井可在近海且可為深海油井。當流體流過導管（諸如油流過井）時，常需要進行阻止。舉例而言，在暴風條件期間、或在井頭執行維護時、或在災難性事件（其中導管損壞或破裂）之情況下緊急關閉時近海油井中油之流動需要使用某種封堵物來阻止流動。本文所提供之低溫注射組成物可用於在井中於表面上或任何深度（諸如在泥線下約 250 呎，亦即洋底下 250 呎）或在深水應用（其中漂浮之鑽探船或半沉式鑽機可在 6,000 呎或 6,000 呎以上之水深下操作）中形成熱可逆封堵物。因此，提供在流體中產生凍結封堵物之方法，其中該方法包括向

- 流體中引入本文所提供之低溫注射組成物。低溫注射器流體可注射於流體中直至流體變黏或直至流體不流動或流體開始凍結或流體變為固體。

【0212】 E. 高壓環境

【0213】 在一些應用中，含有流量欲進行調節之流體的導管可處於水下位置，因此經受之壓力高於大氣壓力。舉例而言，對於深海鑽探應用，高壓存在於深海鑽探之深度，包括水下約 7,000 呎或 7,000 呎以上之深度。本文所提供之方法可用於在任何壓力下（諸如在水下任何深度）向導管內之流體中引入負熱能。注射凍結珠粒向流體中引入負熱能且不依賴於液體低溫劑之汽化熱。向流體中注射界面活性劑促進在流體中、尤其含烴流體中進行更均勻熱能傳遞。冷卻系統可用於在導管（諸如管道，包括大直徑（大於 9"，諸如為 10"至 70"）以及表面下海洋管道）中形成可逆凍結封堵物。

【0214】 當該方法在水下（諸如在洋底）使用時，熱傳遞系統及/或注射裝置可與環境分隔。舉例而言，熱傳遞系統及/或注射裝置可封閉於壓力容器或外殼中以最小化或消除暴露於水且可調節容器或外殼內之壓力。熱傳遞系統及/或注射裝置可經組態而易於由潛水者或由遠距離操作裝置安裝在導管上。舉例而言，熱傳遞系統及/或注射裝置可包括使熱傳遞系統及/或注射裝置可自動連接於導管之外殼。舉例而言，外殼可包括可由海底載具、遠距離操作之載具或其他可遠距離操作之操控裝置的機器人臂嚙合且操控的突出部分、凹陷部分、連接件或鉤。機器人臂技術為此項技術中所熟知（參見美國專利第 5,019,761 號及第 7,783,384 號）。

【0215】 暴露於環境之系統的任何區域可經絕緣而使導管及/或其中

之流體自周圍環境獲得之熱增量達最小。可使用熟習此項技術者已知之適用於環境的任何不導熱材料作為絕緣體。不導熱材料之實例包括丙烯酸玻璃、瀝青、水泥、黏土、混凝土、陶瓷填充之可麗耐、軟木、棉絨絕緣材料、矽藻土、環氧樹脂、玻璃纖維、泡沫玻璃、玻璃珠或珠粒、玻璃絨、石膏、菱鎂礦、氧化鎂絕緣材料、礦物絕緣材料、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠絕緣材料、發脹聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、砂子、矽氣凝膠、苯乙烯發泡體、胺基甲酸酯發泡體、蛭石、乙烯酯及其組合；及固體熱絕緣體，諸如氮化矽（ Si_3N_4 ）、矽酸鈣、低密度高純度二氧化矽陶瓷、多孔氧化鋁、硼矽酸玻璃、矽氣凝膠（泡沫玻璃）、陶瓷/玻璃複合物、纖維狀耐火複合絕緣材料、基於聚脲之氣凝膠、石墨、富鋁紅柱石(mullite)、玻璃填充之聚矽氧聚合物或其組合。對於一些應用（諸如水下應用，包括深海鑽探應用），非熱導體由固體材料或在壓力下耐受變形及/或結構破壞之材料製成。舉例而言，絕緣材料可包括固體熱絕緣體。固體熱絕緣體（非熱導體）之實例包括例如氮化矽（ Si_3N_4 ）、矽酸鈣、低密度高純度二氧化矽陶瓷、多孔氧化鋁、硼矽酸玻璃、矽氣凝膠（泡沫玻璃）、陶瓷/玻璃複合物、纖維狀耐火複合絕緣材料、基於聚脲之氣凝膠、石墨、富鋁紅柱石、玻璃填充之聚矽氧聚合物或其組合。

【0216】 微米或次微米凍結珠粒(尤其含有具有高熔化潛熱或昇華潛熱之材料的微米或次微米凍結珠粒)可自導管內之流體吸收熱能且熔融，從而釋放粒子（諸如導熱材料之粒子及/或具有高熔化潛熱或昇華潛熱之材料的粒子）。所釋放之粒子可充當用於局部流變變化及/或凍結導管內之流體的成核位點。另外，非氣體熱能傳遞介質（諸如具有高熔化潛熱之材料的

微米或次微米粒子)之熱導率大大高於氣體熱能傳遞介質。在蒸發熱能傳遞系統(諸如可使用液體低溫劑(例如液態氮或液態氫)建立之傳遞系統)中,液體低溫劑蒸發為氣體可有效用於熱能傳遞,但所得氣體可充當絕緣層,從而降低熱能傳遞之有效性。

● **【0217】** 熱能可快速且有效地自導管內之流體傳遞至高熔化潛熱材料之粒子或高昇華潛熱材料之粒子或其組合,從而產生有效高熱能傳遞速率及因此相較於可由液體至氣體致冷劑相變單獨達成之凍結速率潛在較高之凍結速率。自凍結珠粒釋放之微米或次微米粒子快速吸收熱能,且視粒子組成而定作為固體至液體或固體至氣體之轉化潛能的熱能吸收可自導管內之流體有效傳遞出熱能且可用於觸發導管內之凍結流體的固體封堵物的形成。自凍結珠粒釋放之微米或次微米粒子增加離開導管內之流體的熱能通量的有效表面積。熱傳遞速率及最終凍結速率可因凍結珠粒中所含的凍結之高熔化潛熱或昇華潛熱粒子的極高表面:容積比而提高。

【0218】 F. 作為熱傳遞流體之經加壓低溫劑

● **【0219】** 管道凍結為一般藉由在欲凍結區域中置放物質(諸如水)或裝置、阻止流體在管道內流動及用冷卻介質包圍管道而暫時性分隔管道之一部分的既定技術。在一些情況下,使用壓縮液體低溫劑(典型地液態氮或二氧化碳)藉由使液體低溫劑在與導管接觸後汽化吸收管道及其內含物之熱而凍結管道。所得氮氣或二氧化碳氣體一般排至大氣中。對於各任務,必須在庫足量供應液體形式之低溫劑來凍結管道。使用液體低溫劑因為大多數低溫劑之沸點一般低於藉由形成一般凍結水之封堵物凍結管道中之流體所必需的溫度而具吸引力,且液體低溫劑一般提供高熱提取速率。

【0220】 與使用低溫劑冷卻管道有關之問題之一為對於低溫液體(諸如液態氫或液態氮)所觀察到之萊頓弗羅斯特效應(Leidenfrost effect)。萊頓弗羅斯特效應為在液體中觀察到之現象，其中該液體與顯著熱於該液體之沸點的物質接觸或極緊密接觸。當液體極接近於顯著熱於該液體之沸點的物質時，液體沸騰且產生絕緣蒸氣層，該絕緣蒸氣層使由蒸氣層絕緣之液體與較熱物質之接觸達最小，從而阻止液體沸騰，因此干擾熱傳遞。

【0221】 使用液體低溫劑流體直接冷卻導管之另一障礙為在導管中尤其在定向施用低溫劑之區域中形成大溫度梯度及熱應力。諸多管道由韌性至脆性轉變溫度高於多種液體低溫劑之沸點的肥粒鐵型鋼(ferritic steels)製成。由低溫劑提供的與快速冷卻有關的熱應力可造成導管開裂或破裂。另外，低溫流體槽可能需要大量人介入來保持其操作。

【0222】 本文提供用於使用加壓液體低溫劑作為熱傳遞流體冷卻導管及其中之流體的方法及熱傳遞系統。替代依賴於液體低溫劑之汽化熱來快速冷卻導管，使用加壓液體低溫劑作為不可燃有效熱傳遞流體，其藉由此項技術中已知之任何致冷方法(包括標準壓縮系統方法)冷卻。因為本文所提供之系統及方法不需要汽化液體低溫劑而直接冷卻導管，故可避免與萊頓弗羅斯特效應有關的先前技術問題。循環液體低溫劑熱傳遞流體自導管移除熱能，且自導管及其中所含之流體移除熱能的速率可以受控方式進行，從而最小化或避免導管中之熱應力誘導。

【0223】 在本文所提供之系統及方法中，加壓液體低溫劑與導管熱連通。加壓液體低溫劑可包圍導管之至少一部分且與其實體接觸。加壓液體低溫劑亦可包含於包圍導管之至少一部分的管道中且與導管之至少一部分

實體接觸。加壓液體低溫劑處於再循環迴路中，該再循環迴路包括使液體低溫劑循環穿過迴路之泵及與導管熱連通之夾套。夾套具有冷供應口及溫熱返回排出孔。迴路亦包括冷卻單元，來自與導管熱連通之夾套的經加熱液體低溫劑熱傳遞流體進入該冷卻單元，從而自液體低溫劑熱傳遞流體傳遞熱，因此冷卻液體低溫劑熱傳遞流體，且經冷卻液體低溫劑熱傳遞流體經由冷供應口返回夾套。

● **【0224】** 冷卻單元可包括此項技術中已知之任何熱交換單元或致冷裝置或致冷系統。致冷系統可無需先前技術系統中一般使用之液化低溫劑儲備，因為本發明之系統及方法中的低溫劑包含於再循環迴路中。此對於海底應用及凍結大直徑管道及可能需要自導管長期熱提取以形成封堵物之其他操作尤其有利。

● **【0225】** 致冷系統之實例包括尤其具有單級或旋轉式壓縮機之蒸氣壓縮致冷系統、熱交換器、磁性致冷、低溫冷卻及吸收系統。熱交換單元為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 7,441,412 號；第 7,407,600 號；第 7,378,065 號；第 7,272,951 號；第 7,263,852 號；第 7,069,981 號；第 7,0287,68 號；第 7,013,668 號；第 6,185,953 號；第 5,787,722 號及第 5,582,239 號）。磁性致冷為基於磁卡洛里效應(magnetocaloric effect)之冷卻技術。使用磁性致冷之裝置為此項技術中所熟知(例如參見美國專利第 7,603,865 號；第 7,596,955 號；第 7,481,064 號及第 7,114,340 號，及美國專利公開案第 US20100071383 號、第 US20090217675 號、第 US20090158749 號、第 US20090019860 號及第 US20070144181 號)。低溫冷卻系統亦為此項技術中所知（例如參見美國專利第 7,921,657 號；第 7,415,830 號；第 7,273,479 號；第 7,185,501 號及第

6,658,864 號)。蒸氣壓縮致冷系統為較佳。在一些情況中，該系統中包括自持式壓縮機驅動致冷系統。

【0226】 一般而言，蒸氣壓縮致冷系統包括蒸發器、壓縮機、冷凝器及膨脹裝置。蒸氣壓縮循環在多個步驟中再使用致冷劑，從而在一個步驟中產生冷卻作用且在不同的步驟中產生加熱作用。循環可如下簡單描述。液體致冷劑經由膨脹裝置進入蒸發器，且液體致冷劑在低溫下在蒸發器中沸騰，形成氣體且產生冷卻。低壓氣體進入壓縮機，在壓縮機中氣體經壓縮而升高其壓力及溫度。較高壓力（經壓縮）的氣體致冷劑隨後進入冷凝器，在冷凝器中致冷劑冷凝且向環境中排放其熱。致冷劑返回膨脹裝置，液體經由膨脹裝置自冷凝器中之較高壓力水準膨脹為蒸發器中之低壓水準，從而重複該循環。

【0227】 在本文所提供之方法及系統中，液體低溫劑熱傳遞流體可通過蒸氣壓縮致冷系統之蒸發室。例示性描述展示於圖 1 中。導管 1 具有夾套 2，液體低溫劑熱傳遞流體流過夾套 2，其流量可由泵 5 及閥 6 及閥 8 來調節。夾套 2 可包括用於監測溫度（導管以及熱傳遞流體及夾套）之儀器。其亦可包括封堵物閉合偵測系統，諸如此項技術中已知之基於聲音之系統。夾套 2 可包括熱板。熱板可增加夾套 2 之熱傳遞表面。熱板可以具有高表面:容積比之各種雙壁及多壁形式購得。

【0228】 液體低溫劑熱傳遞流體迴路包括延伸至夾套 2 中之冷卻劑輸入口 3 及溫熱流體排出孔 4，溫熱流體排出孔 4 隨後經由調節閥 8 連接於致冷裝置 13 之蒸發室 7。所示蒸發器室 7 含有單個迴路，但可分成複數個迴路以確保均勻冷卻。液體低溫劑熱傳遞流體通過蒸發室 7 且被冷卻，且

經冷卻液體低溫劑熱傳遞流體通過調節閥 6，隨後進入泵 5，經由泵 5 反覆循環。系統可包括用於流體連接蒸發室與致冷單元及/或壓縮機及/或泵的管路以允許液體低溫劑熱傳遞流體之流動，且可包括一或多個可控制液體低溫劑熱傳遞流體之流量的流量控制計量閥。若系統內存在超壓，則系統亦可包括吹洩閥。系統中亦可包括各種排氣閥。

● **【0229】** 熱傳遞流體通過蒸發室使得可提高熱傳遞流體之冷卻效率以及溫度控制。經由液體低溫劑熱傳遞流體自導管及其中之流體移除熱能使得可控制與導管接觸之熱傳遞流體的溫度以及導管經受之冷卻速率。液體低溫劑熱傳遞流體增加系統之可用溫度範圍，因為其具有極低沸騰溫度且能夠極有效地傳遞熱能。使用例如致冷裝置之蒸發室或熱交換旋管冷卻液體低溫劑熱傳遞流體，隨後使經冷卻熱傳遞流體循環通過導管上之夾套允許以受控溫度凍結導管及其內含物。

● **【0230】** 冷卻功率之來源（諸如凍結單元）可經置放以使其極接近於欲被進行熱能提取之導管。藉由極接近於導管冷卻系統置放致冷單元，可使致冷單元至熱提取單元之軟管或管道之長度達最小。舉例而言，若欲凍結導管位於海床上，則先前技術之冷卻源一般位於表面上之船上或平台上且經由軟管或管道連接於冷卻單元，在海面風大浪急時此難以維持。亦可使用遠端冷卻功率來源。

【0231】 冷卻系統可用於導管（諸如管道，包括大直徑（大於 9"，諸如為 10"至 70"）以及表面下海洋管道）中之凍結封堵物。冷卻系統包括如上所述包封導管之一部分的夾套。再循環致冷單元連接於液體低溫劑熱傳遞流體迴路且熱傳遞流體迴路穿過蒸發室。對於表面下海洋環境，可使

用可浸沒外殼來封閉致冷單元。

【0232】 亦提供可逆地封堵導管之方法。該方法包括用夾套包圍導管之一部分，其中夾套為穿過致冷單元之蒸發室的液體低溫劑熱傳遞流體迴路之一部分，及降低熱傳遞流體之溫度直至導管中形成封堵物。使指定溫度或溫度之組合的液體低溫劑熱傳遞流體循環穿過夾套。液體低溫劑熱傳遞流體之迴路可反向，從而可受控地熔融封堵物且恢復導管中之流動。或者另外，電加熱器可併於夾套上以加熱液體低溫劑熱傳遞流體且使得可受控地熔融封堵物且恢復導管中之流動。

【0233】 該系統適用於海底與表面上層。因為該系統可用於地上導管以及洋底表面導管，故系統可經組態以手動操作或諸如藉由用適當軟體程式化之電腦遠距離控制。熱能傳遞系統可與經程式化以遠距離操作熱提取系統之電腦模組通訊。系統可包括熱監測裝置，其可連接於導管之一或多個點以監測熱梯度且可包括在夾套與導管之間的界面處以監測界面之溫度。系統可包括控制夾套及熱監測裝置或與夾套及熱監測裝置通訊之電腦。系統可監測熱梯度及/或熱交換速率且控制任一者或兩者以最小化或消除導管上之熱應力。遠距離控制系統可包括啟動及關閉致冷單元、馬達速度調整及閥致動。系統亦可包括溫度及壓力監測裝置，其可經由電腦遠距離監測或存取。

【0234】 當冷卻系統在水下（諸如在洋底）操作時，可使用可完全浸沒之致冷單元。可自表面（例如自船隻或平台）諸如藉由連接之線或電纜控制浸沒之致冷器系統，該等線或電纜可在熱能提取系統與表面之間提供功率、通訊及監測。致冷單元可封閉於壓力容器或外殼中以使暴露於水達

最小且可調節容器或外殼內之壓力。夾套可經組態而易於由潛水者或由遠距離操作裝置安裝在導管上。致冷單元及其壓縮機驅動馬達可由表面船隻或平台之供應器或經由電池或浸沒之發生系統提供功率。

【0235】 本文所提供之熱能傳遞裝置可包括使熱傳遞裝置可自動連接於導管之外殼。舉例而言，外殼可包括可由海底載具、遠距離操作之載具或其他可遠距離操作之操控裝置的機器人臂嚙合且操控的突出部分、凹陷部分、連接件或鉤。機器人臂技術為此項技術中所熟知（參見美國專利第 5,019,761 號及第 7,783,384 號）。

【0236】 暴露於環境之系統的區域一般經絕緣而使凍結區域自周圍環境獲得之熱增量達最小。可使用熟習此項技術者已知之適用於環境的任何不導熱材料作為絕緣體。不導熱材料之實例包括丙烯酸玻璃、瀝青、水泥、黏土、混凝土、陶瓷填充之可麗耐、軟木、棉絨絕緣材料、矽藻土、環氧樹脂、玻璃纖維、泡沫玻璃、玻璃珠或珠粒、玻璃絨、石膏、菱鎂礦、氧化鎂絕緣材料、礦物絕緣材料、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠絕緣材料、發脹聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、砂子、矽氣凝膠、苯乙烯發泡體、胺基甲酸酯發泡體、蛭石、乙烯酯及其組合；及固體熱絕緣體，諸如氮化矽（ Si_3N_4 ）、矽酸鈣、低密度高純度二氧化矽陶瓷、多孔氧化鋁、硼矽酸玻璃、矽氣凝膠（泡沫玻璃）、陶瓷/玻璃複合物、纖維狀耐火複合絕緣材料、基於聚脲之氣凝膠、石墨、富鋁紅柱石、玻璃填充之聚矽氧聚合物或其組合。對於一些應用（諸如水下應用，包括深海鑽探應用），非熱導體由固體材料或在壓力下耐受變形及/或結構破壞之材料製成。舉例而言，絕緣材料可包括固體熱絕緣體。固體熱絕緣體（非熱導體）

之實例包括例如氮化矽 (Si_3N_4)、矽酸鈣、低密度高純度二氧化矽陶瓷、多孔氧化鋁、硼矽酸玻璃、矽氣凝膠 (泡沫玻璃)、陶瓷/玻璃複合物、纖維狀耐火複合絕緣材料、基於聚脲之氣凝膠、石墨、富鋁紅柱石、玻璃填充之聚矽氧聚合物或其組合。

【0237】 導管可在地面之任何方向。舉例而言，導管可垂直於地面，例如產油井之通用方向。導管亦可平行於地面，例如地面上傳遞管道之通用方向。導管亦可定向於表面之任何角度，其中認為平地以零傾斜度呈水平方向，且可用於水平或定向鑽探。舉例而言，導管可定向於距水平方向 1° 至 89° ，諸如距水平方向 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 、 45° 、 50° 、 55° 、 60° 、 65° 、 70° 、 75° 、 80° 或 85° 。

【0238】 夾套可為圍繞或包封導管之單個連續設備或可包含 2、3、4 或 4 個以上互連區段 (諸如弧)，該等互連區段在組裝且互連時實質上或完全圍繞或包封導管之外徑。當導管為具有圓形形狀之管道時，夾套可為單個完全圓形設備、兩個互連半圓形區段或可包括數個弧形區段，該等區段在連接或互連時圍繞管道。

【0239】 夾套可包括熱導體表面，其連接於導管或與導管熱連通。熱導體表面可由熟習此項技術者已知之任何導熱材料製成。該等材料之實例包括銅、黃銅、鈹、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、銀、鈹、鐵、鉛、鎂、鋁、鎳、鉑、錫、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金。在一些情況下，導熱材料可由單個金屬導體或多個金屬導體形成。固體熱導體可包括實質上純的銅、銅合金、實質上純的鋁、鋁合金、實質上純的銀、銀合金、實質上純的金及金合金及其混合物。

【0240】 參考圖 1 中所示之例示性系統，閥 9 及閥 10 上各可包括快接連接件以允許快速安設或更換致冷單元。快接機構為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 4,597,699 號）。閥 9 及閥 10 可阻止環境之成分進入系統。舉例而言，閥 9 及閥 10 可經設計以在熱交換單元安裝在導管周圍時阻止空氣或水進入熱交換單元之區段。

【0241】 夾套可包括一或多個導熱翼片。導熱翼片可安置在導管附近或與導管熱接觸之任何位置而增加夾套之導熱面積，從而使得導管及其內含物之熱能可更快速傳遞至液體低溫劑熱傳遞流體中。導熱翼片可軸向或縱向置放。導熱翼片可有凹口或有孔或兩者以阻止捕獲氣泡或形成死空間。

【0242】 在一些情況下，導熱翼片可圍繞導管縱向或徑向組態。導熱翼片之長度可變化，且可包括延長夾套內之空間長度的翼片，從而產生一或多個通道。一或多個如此形成之通道可充當液體低溫劑熱傳遞流體穿過夾套之各別迴路，從而建立第二（或第二以上）液體低溫劑熱傳遞流體迴路。亦可如此形成多個該等通道，且該等通道可與內部管筒或導管之半徑相鄰或疊壓在半徑周圍。藉由如此組態之導熱翼片形成的多個通道可用作液體低溫劑熱傳遞流體穿過夾套之各別迴路，因此使得可更大程度地控制夾套內之凍結及/或加熱及/或再凍結過程。

【0243】 夾套可具有任何直徑或長度。夾套之直徑及長度的選擇可依據夾套所連接且欲被進行熱能提取之導管的尺寸或流過導管之流體的流速或其組合。舉例而言，多種井應用中遇到之管路及管道的外徑可介於 1 吋至 50 吋或 50 吋以上。在一些應用中，單個升管或流量管筒之長度可介於約 5 呎至約 100 呎或 100 呎以上，且多個升管或流量管筒可互連，從而產生可

跨越數千呎或哩之管道。典型夾套可具有作為升管或流量管筒之任何部分的長度，包括 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或 99%。夾套可具有如下長度：2 呎、3 呎、4 呎、5 呎、6 呎、7 呎、8 呎、9 呎、10 呎、11 呎、12 呎、13 呎、14 呎、15 呎、16 呎、17 呎、18 呎、19 呎、20 呎、21 呎、22 呎、23 呎、24 呎、25 呎、26 呎、27 呎、28 呎、29 呎、30 呎、31 呎、32 呎、33 呎、34 呎、35 呎、36 呎、37 呎、38 呎、39 呎、40 呎、41 呎、42 呎、43 呎、44 呎、45 呎、46 呎、47 呎、48 呎、49 呎、50 呎、55 呎、60 呎、65 呎、70 呎、75 呎、80 呎、85 呎、90 呎、95 呎、100 呎、200 呎、300 呎、400 呎、500 呎、600 呎、700 呎、800 呎、900 呎、1000 呎、2000 呎、3000 呎、4000 呎、5000 呎或 2 呎至 5000 呎之長度。

【0244】 在一些情況下，夾套之外部尺寸經選擇以使夾套之內表面（其與導管熱連通）與夾套之外表面之間形成的通道的寬度為導管之直徑的約 10%至約 500%。舉例而言，在導管為管道且管道之直徑為 5 吋的具體實例中，熱交換單元之外部尺寸可為約 5.5 吋至約 25 吋，從而產生寬度為約 0.5 吋至 20 吋之通道。

【0245】 除冷卻導管以形成熱封堵物（諸如冰或油之固體）以外，夾套可用於在導管修復後可控制地加熱導管至環境溫度以在對導管之熱應力達最小的情況下熔融封堵物且恢復流動。加熱可藉由使溫度高於導管之液體低溫劑熱傳遞流體流過夾套達成。夾套可包括加熱元件，其在嚙合且啟動時可提高封堵物位點處導管之溫度，從而熔融封堵物或降低封堵物與導管之黏著力，從而恢復通過導管之流動。

【0246】 夾套可包括加熱裝置，其可經配置而向導管內形成之凍結流體之封堵物單側或定向提供熱。此向接近導管內之凍結封堵物的導管定向施加熱能允許針對性地熔融封堵物，從而形成穿過封堵物之通道，液體流體可流過該通道。此防止凍結封堵物穿過導管發生彈射，且允許可控地恢復通過導管之流動。可使用此項技術中已知之任何加熱裝置。舉例而言，一或多個個別分隔加熱單元（諸如美國專利第 4,849,611 號中所述）可安置在夾套中，從而使得定向熱能可施用於與內部凍結封堵物相鄰之導管。其他加熱裝置亦可安置在夾套內，諸如美國專利第 7,461,691 號中所述之居里溫度加熱器、或美國專利公開案第 2005-0092483 號中所述之限溫加熱器、或美國專利公開案第 2004-0020642 號中所述之導管內導體熱源、或美國專利第 3,793,716 號中所述之加熱絲或美國專利第 4,238,640 號中所述之電阻加熱絲。可使用之其他加熱裝置包括美國專利第 7,066,730 號；第 4,238,640 號；第 3,971,416 號；及第 3,814,574 號中所述之加熱裝置。

【0247】 在本文所提供之熱提取系統中，夾套可由耐受任何熱應力之材料建構。液體低溫熱傳遞流體含有或為液態氫或液態氦或其摻合物。溶劑與低溫劑（諸如液態氫或液態氦或液態氫或液態氬）或與其他液化或固化氣體（諸如二氧化碳）之摻合物可提供再循環溫度範圍可為 -20°C 至 -160°C 之液體低溫熱傳遞流體。

【0248】 參考圖 1 所示之例示性系統，低溫注射組成物可經由使用注射器 14 引入導管 2 內之流體中。注射器 14 可穿過導管壁注射低溫注射組成物，從而向導管 2 內之流體中遞送低溫注射組成物。由於低溫注射器流體與導管內之流體相互作用，故低溫注射組成物自流體移除熱能，從而降低

流體之溫度。注射器可包括單向閥（圖 1 中未示）以阻止導管 2 之流體在注射器呈備用模式且不操作時進入注射器 14。在操作時，單向閥可打開且經由注射器 14 向導管 2 中之流體中直接釋放低溫注射組成物。因為離開注射器 14 之低溫注射組成物的壓力足夠高，故導管 2 之流體不會進入注射器 14。

【0249】 用於向導管 2 內之流體中引入低溫注射組成物的注射器 14 可由適於在低溫及操作壓力下使用的任何材料製成。舉例而言，注射器 14 可包括由鋁、銅、不鏽鋼或低溫相容性聚合物（諸如纖維強化型環氧樹脂複合物及超高分子量聚乙烯）或此等材料之組合製成的管路。注射器可包括延性斷裂模式高於鋼且脆性斷裂模式低於鋼之合金的管路。例示性合金包括美國專利第 5,352,304 號；第 6,183,573 號；第 6,212,891 號；第 7,235,212 號；第 7,648,597 號及第 7,727,463 號中所述之合金。

【0250】 注射器 14 可為處於導管 2 側面之管路或開口。注射器 14 可包括一分隔機構以控制向導管中之流體中引入低溫注射組成物的操作。可使用此項技術中已知之任何分隔機構。在一些具體實例中，注射器 14 中可包括止回閥。止回閥可用作分隔機構及/或可用於阻止導管 2 中之流體回流至注射器 14 中。可使用在低溫下操作之任何低溫止回閥。注射器 14 可由手動或遠距離操作之閥與導管 2 分隔，該閥適合於含有導管中之類型及壓力的流體。

【0251】 注射器 14 可包括其他成分，諸如流速計、流量控制計量閥、隔離閥、緊急關閉閥、過壓閥、分流閥、加熱單元、熱監測裝置及用於自動控制系統之電腦模組。電腦模組可與加熱單元、閥、流速計及熱監測裝

置通訊及/或控制該等成分。電腦模組之電腦處理器可控制流量控制計量閥以提供低溫注射組成物通過注射器 14 進入導管 2 內之流體的流量。

【0252】 注射器 14 及液體低溫注射組成物熱傳遞流體迴路及致冷系統可包括由適用於系統之使用環境的材料及構造建構的管路或管道。舉例而言，對於深海鑽探應用，管路或管道可經工程設計而耐受在深海鑽探之深度（包括水下約 7,000 呎之深度）下存在的高水壓。熟習此項技術者可選擇用於該等應用之管道或管路的適當材料及厚度或設計。管道或管路可包括徑向或側向強化物以在深海鑽探深度下存在之水壓的壓力下經受住崩塌。管道或管路可經製造而厚度使得管道或管路可耐受由深海鑽探之海深處之水壓造成的再成型或壓碎。管路可經建構而用於環境壓力且經絕緣而使來自周圍環境之熱污染達最小。舉例而言，注射器 14 及任何管路或管道可由含有鋁、銅、不鏽鋼或低溫相容性聚合物（諸如纖維強化型環氧樹脂複合物及超高分子量聚乙烯）或此等材料之組合的材料製成。注射器 14 及任何管路或管道可由含有延性斷裂模式高於鋼且脆性斷裂模式低於鋼之合金的材料製成。例示性合金包括美國專利第 5,352,304 號；第 6,183,573 號；第 6,212,891 號；第 7,235,212 號；第 7,648,597 號及第 7,727,463 號中所述之合金。

【0253】 可使用熟習此項技術者已知之任何技術使管路與環境熱絕緣。管路或管道可圍繞或包封於不導熱材料中。管路或管道可封閉於熱分隔構件中。熱分隔構件可包括由不導熱材料製造或含有不導熱材料之蓋。具有低熱導率之材料的實例包括瀝青、水泥、黏土、混凝土、陶瓷填充之可麗耐、軟木、棉絨絕緣材料、矽藻土、環氧樹脂、玻璃纖維、泡沫玻璃、

玻璃珠或珠粒、玻璃絨、石膏、菱鎂礦、氧化鎂絕緣材料、礦物絕緣材料、耐綸、珍珠岩、發泡塑膠絕緣材料、發脹聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、瓷器、PTFE、PVC、派熱司玻璃、砂子、矽氣凝膠、苯乙烯發泡體、胺基甲酸酯發泡體、蛭石、乙烯酯及熱導率低於空氣之不導熱氣體（諸如丁烷、氬氣、三氯甲烷、氙氣、1,1,2-三氯-三氟乙烷、1,2-二氯四氟乙烷、四氟乙烷、氬氣、二氧化碳、乙醚、異丁烷、戊烷、全氟環丁烷、丙烷及四氟化碳）及具有低熱導率之液體（諸如 CFC-11、HCFC-141b、甲醇、乙醇、甘油、乙醚、丙酮、乙二醇、含有玻璃（諸如玻璃纖維或玻璃珠粒）之不導熱聚矽氧流體及丙二醇）及其組合。

【0254】 夾套及/或向夾套遞送熱傳遞流體之管道或管路中可包括流速監測器。流速監測器可與電腦模組通訊。流速監測器之資料可用於確定穿過系統、尤其穿過夾套之液體低溫劑熱傳遞流體的流量，且可用於手動或諸如藉由電腦控制自動調節液體低溫劑熱傳遞流體流過系統的速率。

【0255】 本文所提供之熱傳遞系統亦可包括可用於調節穿過與導管熱接觸之夾套的液體低溫劑熱傳遞流體之流量的閥。閥可手動控制或可與電腦模組通訊及/或由電腦模組控制。電腦模組可藉由打開或閉合閥或調整一或多個閥打開之程度來調節通過系統之流量。電腦模組可與系統之流量計通訊且可藉由調整閥調整通過系統之流量。

【0256】 液體低溫劑熱傳遞流體迴路中可包括一或多個流量計。流量計可包括渦輪流量計、磁流量計、光感測器、電磁速度感測器、柯氏力流量計、熱流量計、超音波流量計或此項技術中已知之任何其他類型的流量計。此項技術中已知之流量計的實例包括美國專利第 7,730,777 號；第

7,707,898 號；第 4,934,196 號；第 4,422,338 號及第 RE 31,450 號；及美國專利申請公開案 2009-0281671、2005-0288873 及 2004-0244498。

● **【0257】** 液體低溫劑熱傳遞流體流過夾套之速率可手動或電腦控制，諸如藉由調整一或多個閥。舉例而言，電腦模組可用用於控制閥及/或泵之各種程式之一而程式化。舉例而言，控制器可經程式化而使用諸如關於熱質量流量計/控制器詳細描述於美國專利第 6,962,164 號中的比例積分（PI）控制、比例積分微分（PID）控制等，該專利之全文以引用的方式併入本文中。在另一實施例中，電腦可適合於使用「無模型」自適應性控制算法來驅動一或多個閥。此方法包括「基於神經元」之反饋控制算法，其不依賴於系統中之特定液體流動且不需要系統動力學之先驗知識。此方法之至少一個具體實例詳細描述於美國專利第 6,684,112 號中，該專利之全文以引用的方式併入本文中。

● **【0258】** 通訊媒體可位於導管內，例如導管之內環內或導管之槍鑽通道或導管製造時形成之通道中。通訊媒體可允許在可定位於遠離致冷系統之位點的電腦模組與本文所提供之熱提取系統之一或多個成分之間通訊。熱提取系統與電腦模組之間的通訊可使用任何適合技術執行，包括電磁（EM）信號傳導、泥漿脈衝遙測術(mud-pulse telemetry)、包交換網路或基於連接之電子信號傳導。通訊媒體可為線、電纜、波導、纖維、流體（諸如泥漿）或任何其他媒體。通訊媒體可包括一或多個通訊路徑。舉例而言，一個通訊路徑可將電腦模組耦接至夾套，而另一通訊路徑可將電腦模組耦接至致冷單元。

【0259】 通訊媒體可用於控制熱提取系統之一或多個元件，諸如調節

閥或致冷單元。通訊媒體亦可用於傳送資料，諸如溫度或壓力感測器量測值。舉例而言，連接於導管之溫度感測器的量測值可輸送至電腦模組以進一步處理或分析或儲存。本發明方法可包括於電腦可讀取儲存媒體中，該電腦可讀取儲存媒體中包括電腦可讀取程式來引導操作所述系統，諸如如上所述。電腦可讀取程式包括根據上述具體實例操作熱提取系統之指令。

【0260】 對於一些具體實例、包括用於深海鑽探應用中之具體實例，經組態以與導管熱連通之夾套可由厚度或橫截面或組態足以在壓力下耐受崩塌、變形及/或結構破壞之導熱金屬製成。可使用展現導熱特性之任何金屬。用作熱導體之例示性金屬包括例如銅、矽、藉由汽相過程（CVD）沈積之鑽石、銀、金、石墨烯、鋁及鋁合金、鎳、鈦、鈦合金、鎢、金、銀及其合金。

【0261】 熱提取裝置可用於經歷極端壓力及低溫之深海鑽探操作中。對於該等應用，裝置可經組態以經受住水施加於裝置上之極端壓力。舉例而言，對於該等應用，與導管熱連通之夾套可經工程設計而經受住海平面下約 1,000 呎至約 10,000 呎之深度的水施加的壓力。此項技術中已知水下每英尺深度正常壓力增加約 0.465 psi（每公尺深度 10.5 kpa）。因此，水下 10,000 呎之正常壓力為約 4,650 psi。5,000 呎之水壓為每平方吋略高於 1 噸（約 2,438 psi）。

【0262】 導管內之流體可包括經由導管或管道傳輸之任何流體。流體可為液體、氣體或其組合。例示性液體流體為原油或油井之產出油。產出油典型地可含有一定量之水。因此，流體可僅包括原油或包括原油與水之組合。

【0263】 在一些情況下，在地下儲油層中，環境條件（包括儲集層之溫度及壓力）可能造成 C_1 至 C_8 烷烴（包括甲烷、乙烷、丙烷及丁烷）溶解於原油中，呈氣體或液體形式之 C_1 至 C_8 烷烴之比例由表面下條件決定。因此，在一些情況下，液體流體可包括溶解之氣體，且可包括隨著導管中溫度及/或壓力變化自液體逸出之氣體。例示性氣體流體為天然氣，其可包括輕質烴之任何組合，包括單獨或任何組合形式之烷烴、烯烴及炔烴。天然氣主要含有甲烷，但亦可包括乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、更高分子量烴及水蒸氣。

【0264】 套管之最後一個管柱或最後數個管柱可包括在低溫條件下展現高拉伸強度之材料，且夾套可附著於此且填充有液體低溫劑熱傳遞流體且保持在該狀態直至需要為止，或除非需要，否則保持在該狀態。舉例而言，套管可包括通道或導管，其包括與低溫流體相容之高拉伸強度材料之包層。舉例而言，套管中之通道可包括延性斷裂模式高於鋼且脆性斷裂模式低於鋼之合金的包層。套管可由在低溫條件下展現高拉伸強度之材料製成。舉例而言，鋼合金、尤其含有 Cr、Ni 或 Si 之鋼可展現高延性斷裂模式及低脆性斷裂模式。延性斷裂模式高於鋼且脆性斷裂模式低於鋼之合金為此項技術中所知。該等合金之實例包括美國專利第 5,352,304 號；第 6,183,573 號；第 6,212,891 號；第 7,235,212 號；第 7,648,597 號及第 7,727,463 號中所述之合金。

【0265】 在一些應用中（諸如在深海及海底應用中），導管及導管內之流體處於壓力下。在該等應用中，視導管或導管內之流體的壓力而定，通常可藉由使液體（諸如液態氫或液態氮）轉化為氣體而達成之蒸發冷卻

得以最小化或阻止。當壓力很高時，液體低溫劑可自導管內之流體吸收潛熱，但液體低溫劑不會轉化為氣體，因此自導管中之流體向液體低溫劑進行的熱傳遞不如在較低壓力條件下可得的高。為解決低溫劑注射之熱傳遞能力的此種潛在下降或損失，低溫注射組成物可包括具有高熔化潛熱之粒子（諸如固體凍結粒子）或具有高昇華熱之粒子（諸如固體二氧化碳粒子）。該等粒子可具有任何尺寸或幾何形狀，且較佳的是，粒子之尺寸為微米或次微米。相較於在相同條件下不具有高熔化潛熱材料或昇華熱材料之粒子的情況下可得，包括具有高熔化潛熱或昇華熱之粒子可產生單位質量流體熱傳遞能力較高之注射組成物。當含有高熔化潛熱材料之粒子的注射組成物引入導管內之流體中時，粒子吸收熱能、尤其熔化熱，其中凍結粒子自流體吸收足量能量而自凍結態轉變為液態。當含有高昇華潛熱材料之粒子的低溫注射組成物引入導管內之流體中時，粒子吸收熱能，其中固體粒子自流體吸收足量能量而自固態轉變為氣態。

【0266】 低溫注射組成物可引入導管中以降低導管之至少一部分的溫度。低溫注射組成物可引入導管中以降低導管內之流體、或導管內之流體與導管兩者的至少某一部分的溫度。藉由降低導管中流體之至少一部分的溫度，可增加流體之黏度。黏度可由於液體黏度之溫度依賴性而增加，當溫度降低時會減小。此黏度降低可減少通過導管之流體的流量，且減少之流量可使得自流體傳遞之熱能增加，從而進一步降低流體之溫度且減慢流體之流動。隨著一定量之熱能自增加之靜止的較慢移動之流體移除，流體之溫度可降至流動停止或僅經很長一段時間才出現流動的點。自流體移除之熱能增加亦可引起流體固化。導管內之流體固化可引起冰封堵物之形

成，其可藉由施用熱能而以熱的方式逆轉。

【0267】 低溫注射組成物中的具有高熔化潛熱或昇華潛熱之材料的微米或次微米凍結粒子可充當導管內之流體之局部流變變化及/或凍結的成核位點。另外，非氣體熱能傳遞介質（諸如具有高熔化潛熱之材料的微米或次微米凍結粒子）之熱導率大大高於氣體熱能傳遞介質。在蒸發熱能傳遞系統（諸如可使用液體低溫劑（例如液態氮或液態氬）建立之傳遞系統）中，使液體低溫劑蒸發成氣體可有效用於熱能傳遞，但所得氣體會充當隔離層，從而降低熱能傳遞之有效性。與來自低溫劑液體蒸發之所得氣體的隔離效應有關的熟知現象為萊頓弗羅斯特效應。在低溫注射組成物中包括微米或次微米粒子在低溫注射組成物與導管內之流體接觸時可降低或消除低溫劑之萊頓弗羅斯特效應。

【0268】 低溫注射組成物可包括有助於自導管內之流體傳遞出熱能的微米或次微米粒子，包括奈米粒子。組成物中可包括具有不同特性之粒子。粒子可經選擇而具有大於 0.1、或大於 0.5、或大於 1、或大於 2 的比熱容。粒子亦可經選擇而具有約 0.25 至 2.5、或約 0.2 至 2、或約 0.1 至 1 的比熱容。舉例而言，粒子可為由以下材料製成或塗佈有以下材料之微粒子或奈米粒子：石蠟、凍結水、鋰、固體聚乙烯、鈹、鋁、玻璃、碎花崗岩、石墨、二氧化矽、鈦、鐵、鉻、鋅、銅、銀、鎳、錫、鎢、金、鈾或固體二氧化碳或其組合。粒子可為碳奈米管或碳富勒烯。

【0269】 熱能可較快速且有效地自導管內之流體傳遞至凍結之高熔化潛熱粒子或高昇華潛熱粒子或其組合，從而相較於可由液體至氣體致冷劑相變單獨所達成的，產生較高熱能傳遞速率及因此可能要高之凍結速

率。微米或次微米粒子快速吸收熱能，且視粒子組成而定作為固體至液體或固體至氣體之轉化潛能的熱能吸收可自導管內之流體有效傳遞出熱能。暴露於注射組成物之液體低溫劑成分的導管內之流體與低溫劑之表面直接接觸，典型地完全或部分包圍低溫劑之至少某一部分。注射組成物中包括微米或次微米粒子增加傳遞至注射組成物中且離開導管內之流體的熱能通量的有效表面積。

【0270】 熱傳遞速率及最終凍結速率可因注射組成物中所含之凍結之高熔化潛熱或昇華潛熱粒子的極高表面:容積比而提高。含有凍結之高熔化潛熱粒子或昇華潛熱粒子之注射組成物的溫度可由於注射組成物中凍結粒子之熔化潛熱或該等粒子之昇華潛熱而維持相對恆定的溫度。

【0271】 在一定深度之壓力下，注射組成物之溫度可藉由此項技術中已知之任何致冷或冷卻裝置、單元或機構冷卻至適宜溫度。舉例而言，封閉迴路現場致冷單元可用於獲得注射組成物之適宜溫度。在一些應用中，可使用熱電容單元來降低注射組成物之熱能。熱電容單元或冷卻電池為此項技術中所知且用於冷卻超導磁體（例如參見美國專利第 6,708,511 號及第 7,497,086 號）。在一些應用中，可使用磁性致冷來降低注射組成物之熱能。磁性致冷為當將變化之磁場施加於一材料時獲得的磁卡洛里效應的結果。磁場之該效應調節磁序度，從而加熱或冷卻該材料之晶格。可藉由反覆循環自零至最大值且返回至零而施加於磁卡洛里致冷劑之磁場來達成冷卻作用。磁性致冷為此項技術中所熟知（例如參見美國專利第 8,104,293 號、第 8,099,964 號、第 8,048,236 號、第 7,603,865 號、第 7,481,064 號、及第 6,526,759 號）。致冷系統之其他實例包括尤其具有單級或旋轉式壓縮機之蒸氣壓縮致

冷系統、熱交換、磁性致冷、低溫冷卻及吸收系統。熱交換單元為此項技術中所熟知(例如參見美國專利第 7,441,412 號;第 7,407,600 號;第 7,378,065 號;第 7,272,951 號;第 7,263,852 號;第 7,069,981 號;第 7,0287,68 號;第 7,013,668 號;第 6,185,953 號;第 5,787,722 號及第 5,582,239 號)。磁性致冷為基於磁卡洛里效應之冷卻技術。低溫冷卻系統亦為此項技術中所知(例如參見美國專利第 7,921,657 號;第 7,415,830 號;第 7,273,479 號;第 7,185,501 號及第 6,658,864 號)。在一些情況下,系統中可包括與環境隔開之自持式壓縮機驅動型致冷系統。

【0272】 當系統欲在水下使用時,尤其在深海鑽探應用中,致冷單元可由足以經受住一定深度之壓力,包括由水下達至 7,000 呎深度之水所施加之壓力的材料建構。或者,當系統欲在水下使用時,致冷單元可在由足以經受住一定深度之壓力的材料建構的模組中而與外部水環境分隔。熟習海下構造之技術者熟悉建構能夠含有致冷劑且經受住一定深度之環境水壓之模組所必需的所需機械。

【0273】 可經受住深海井應用之低溫及高壓的例示性材料包括(但不限於)鋼、玻璃纖維、石墨、塑膠、碳纖維及其組合。舉例而言,鋼合金,尤其含有 Cr、Ni 或 Si 之鋼可展現高延性斷裂模式及低脆性斷裂模式。延性斷裂模式高於鋼且脆性斷裂模式低於鋼之合金為此項技術中所知且亦可加以使用。例示性合金包括美國專利第 5,352,304 號、第 6,183,573 號、第 6,212,891 號、第 7,235,212 號、第 7,648,597 號及第 7,727,463 號中所述之合金。亦可使用黏合劑(諸如環氧樹脂,諸如聚丙烯腈(PAN);樹脂,諸如聚酯;及其組合)之碳纖維/黏合劑包覆容器。相較於鋼堅固且輕質之碳纖維包括

(但不限於) 石墨、碳複合物、經編排之固體纖維 (codified solid fiber)、層疊碳纖維、基於 PAN 之碳纖維、基於瀝青之碳纖維及其組合。模組可包括含有碳纖維之外塗層。塗層可經組態以使碳纖維以對角對準模組之外皮。可使用任何碳纖維，諸如石墨、碳複合物、經編排之固體纖維、層疊碳纖維、基於 PAN 之碳纖維、基於瀝青之碳纖維及其組合。

【0274】 注射組成物可包括可在使用條件下傳遞熱能之任何致冷劑作為低溫劑。例示性液體致冷劑可含有液體或固體二氧化碳、液態氨、液化天然氣或氟氟烴或氟烴、液化氣體 (諸如液態氫、氖、氦、氧化亞氮、氧) 或其混合物。在高壓應用中 (諸如在深海鑽探應用之深度處)，注射組成物中之低溫劑可處於足以進行熱傳遞之溫度下。舉例而言，注射組成物之溫度可低於 -40°C 、或低於 -80°C 、或低於 -100°C 或低於 -150°C 。

【0275】 低溫注射組成物亦可含有一或多種溶劑。在一些應用中，一或多種溶劑之存在可藉由改變材料分子之堆積而調節化合物之熔化潛熱或昇華潛熱。舉例而言，向含有固體二氧化碳之微米或次微米粒子的低溫注射組成物中添加溶劑可調節該等粒子之昇華潛熱。低溫注射組成物中可包括之例示性溶劑包括乙醛、丙酮、乙腈、溴-苯、丁醇、乙酸丁酯、正丁胺、第三丁胺、卡必醇乙酸酯、四氯化碳、氯苯、氯仿、環己烷、環己酮、環戊烷、間二氯苯、二乙基卡必醇、乙醚、乙醇、乙酸乙酯、庚烷、己烷、己醇、異辛烷、異戊烷、異丙醇、甲醇、硝基甲烷、正辛烷、辛醇、間戊烷、丙醇、三氯乙烯、間二甲苯及其組合。

【0276】 低溫注射組成物亦可含有一或多種界面活性劑。在低溫注射組成物中可包括任何兩性、陰離子、陽離子、兩性離子、非離子界面活性

劑或聚矽氧界面活性劑。例示性兩性界面活性劑包括甜菜鹼、磺基甜菜鹼、咪唑啉甜菜鹼及烷基醯胺基丙基甜菜鹼。例示性非離子界面活性劑包括乙氧基化非離子界面活性劑，其選自環氧乙烷與具有 8 至 22 個碳原子之呈直鏈或分支鏈構型之脂族醇的縮合產物；以及環氧乙烷與壬基酚、苯酚、丁基酚、二壬基酚、辛基酚或其他酚的縮合產物、脫水山梨糖醇酯及氧化胺、乙氧基化 C₁₀-C₂₀ 醇、脂肪酸、脂肪胺或甘油酯、烷基多醣苷、甲基葡糖苷酯以及該等非離子界面活性劑之摻合物。例示性陰離子界面活性劑包括鹼金屬烷基硫酸鹽、烷基或烷基芳基磺酸鹽、直鏈或分支鏈烷基醚硫酸鹽及磺酸鹽、醇聚丙氧基化及/或聚乙氧基化硫酸鹽、烷基或烷基芳基二磺酸鹽、烷基二硫酸鹽、烷基磺基丁二酸鹽、烷基醚硫酸鹽、直鏈及分支鏈醚硫酸鹽及其混合物。例示性陽離子界面活性劑包括精胺酸甲酯、烷醇胺及仲烷基二醯胺及其混合物。

【0277】 低溫注射組成物中可包括之界面活性劑的量可為約 0.1 wt.% 至約 25 wt.%。在一些應用中，組成物中之界面活性劑的量可為 0.2 wt.% 至 10 wt.%、或 0.5 wt.% 至 5 wt.%。

【0278】 低溫注射組成物可經由使用注射器引入導管內之流體中。注射器可穿過導管壁（諸如井管）注射低溫注射組成物，從而向導管內之流體中遞送低溫注射組成物。由於低溫注射器流體與導管內之流體相互作用，故組成物自流體移除熱能，從而降低流體之溫度。注射器可包括單向閥以阻止導管之流體在注射器呈備用模式且不操作時進入注射器。在操作時，單向閥可打開且向導管中之流體（諸如油井生產管筒中之油）中直接釋放低溫注射組成物。因為離開注射器之低溫注射組成物的壓力足夠高，

故導管之流體不會進入注射器。

【0279】 用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物的注射器可由適於在低溫及操作壓力下使用的任何材料製成。舉例而言，注射器可包括由不鏽鋼、鋁、銅或低溫相容性聚合物（諸如纖維強化型環氧樹脂複合物及超高分子量聚乙烯）或此等材料之組合製成的管路。注射器可包括延性斷裂模式高於鋼且脆性斷裂模式低於鋼之合金的管路。例示性合金包括美國專利第 5,352,304 號、第 6,183,573 號、第 6,212,891 號、第 7,235,212 號、第 7,648,597 號及第 7,727,463 號中所述之合金。

【0280】 注射器可為處於導管側面之管路或開口，諸如處於流量管筒側面之管路或開口。注射器可包括一端口，經由該端口向導管中引入低溫注射組成物以使低溫注射組成物與導管內之流體接觸。注射器可包括分隔機構以控制向導管中之流體中引入低溫注射組成物的操作。可使用此項技術中已知之任何分隔機構。在一些具體實例中，注射器口中可包括止回閥。止回閥可用作分隔機構及/或可用於阻止導管中之流體（諸如流量管筒中之油）回流至注射器中。可使用在低溫下操作之任何低溫止回閥。注射器可由手動或遠距離操作之閥與導管分隔開，該閥適合於含有導管中之類型及壓力的流體。

【0281】 用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物的注射器可包括流速計。流速計可與電腦模組通訊。流速計之資料可用於測定引入導管中之低溫注射組成物的流量，且可用於調節低溫注射組成物流過注射器且進入導管內之流體中的速率。流量調節可手動地或藉由電腦控制自動地達成。此項技術中已知之任何流量計可用於系統中。流量計可包括槳輪式流

量計、渦輪流量計、磁流量計、光感測器、電磁速度感測器、柯氏力流量計、熱流量計、超音波流量計或此項技術中已知之任何其他類型的流量計。此項技術中已知之流量計的實例包括美國專利第 7,730,777 號、第 7,707,898 號、第 4,934,196 號、第 4,422,338 號及第 RE 31,450 號；及美國專利申請公開案 2009-0281671、2005-0288873 及 2004-0244498。

● **【0282】** 用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物的注射器可包括一或多個加熱單元。加熱單元可與注射器熱連通且可用於在操作期間調節注射器之溫度。可使用此項技術中已知之任何加熱單元。例示性加熱器包括例如居里溫度加熱器（參見美國專利第 7,461,691 號）、限溫加熱器（參見美國專利公開案第 2005-0092483 號）、導管內導體熱源（參見美國專利公開案第 2004-0020642 號）、加熱絲（參見美國專利第 3,793,716 號）、電阻加熱絲（參見美國專利第 4,238,640 號）或美國專利第 7,066,730 號、第 4,238,640 號、第 3,971,416 號、及第 3,814,574 號中所述之任何加熱元件。

● **【0283】** 用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物的注射器可包括一熱監測裝置，諸如熱電偶。熱監測裝置可與電腦通訊以監測注射器之溫度。用於向導管內之流體中引入低溫注射組成物的注射器可包括一用於自動控制系統之電腦模組。電腦模組可與加熱元件、閥、熱監測裝置通訊及/或控制該等成分。在一些具體實例中，電腦模組之電腦處理器可控制流量控制計量閥以提供低溫注射組成物通過注射器進入導管內之流體中的流量。本文提供之方法可包括於非暫時電腦可讀取儲存媒體中，該電腦可讀取儲存媒體中包括有電腦可讀取程式，其用於引導所述系統之操作，諸如如上所述。

【0284】 G. 實施例

【0285】 以下實施例說明本發明之特定態樣，但不欲在任何方面限制本發明之範疇且不應如此加以理解。

【0286】 實施例 1

【0287】 低溫注射組成物可藉由將鐵粒子分散於液態氮中來製備。可將 10 g 尺寸為 1-3 微米之球形鐵粉（Alfa Aesar 鐵粉，1-3 微米，來自 Fisher Scientific, Pittsburgh, PA，目錄號 AA4033714）及 10 g 石墨（結晶，-300 目，Alfa Aesar, Ward Hill, MA，目錄號 10129-30）置放於經隔離、預冷卻之容器（藉由添加液態氮而冷卻且允許將液態氮煮脫）（諸如桌上型液態氮容器）中且可向容器中添加 80 g 液態氮。可使用夾緊之排氣蓋封閉容器且藉由攪拌容器而組合容器之內含物，從而提供在液態氮中含有鐵粒子之低溫注射組成物。

【0288】 實施例 2

【0289】 低溫注射組成物可藉由將矽藻土及鋁粒子分散於液態氮中來製備。可向預冷卻、經隔離之 EMD Millipore[®] 施配壓力容器中添加 40 g 球形鋁粉（5 微米，購自 Alcoa 公司, Pittsburgh, PA）、10 g 石墨（結晶，-300 目）及 10 g 矽藻土（諸如 Celite[®] 545 助濾劑，Fisher Scientific, Pittsburgh, PA），且可向容器中添加 140 g 液態氮。密封容器且藉由任何適當手段（諸如藉由攪拌容器）來混合內含物。所得低溫注射組成物可藉由用適當低溫管路將容器連接於注射裝置而施配至注射裝置。

【0290】 儘管已描述了本文所提供之標的之各種具體實例，但應瞭解其僅以列舉實例而非施加限制之方式呈現。因為熟習此項技術者可顯而易

知諸多修改，故預期本發明僅由隨附申請專利範圍之範疇限制。

【符號說明】

【0291】

- 1 導管
- 2 與導管 1 熱連通之夾套
- 3 冷供應口
- 4 溫熱返回排出孔
- 5 泵
- 6 閥
- 7 致冷單元之蒸發器室
- 8 閥
- 9 閥
- 10 閥
- 11 連接蒸發器室 7 與致冷單元 13 之管道或管路
- 12 連接蒸發器室 7 與致冷單元 13 之管道或管路
- 13 致冷單元
- 14 注射器

申請專利範圍

1. 一種調節導管中流體之流量的方法，其包含：
啟動附著於該導管之至少一部分的熱傳遞系統以自該導管及該導管內之該流體移除熱能；及
啟動附著於該導管之注射裝置以向該導管內之該流體中引入低溫注射組成物，該低溫注射組成物包含：
以該組成物的重量計之 0.1% 至 25% 的界面活性劑；
以該組成物的重量計之 1% 至 99% 的液態低溫劑；及
凍結珠粒，其包含凍結溶劑及具有熱導率為至少 1 瓦 (Watt) /m²·K 且比熱容為約 0.1 J·g⁻¹·K⁻¹ 和 1 J·g⁻¹·K⁻¹ 之間的導熱材料之粒子，該凍結珠粒以可遞送以該組成物的重量計之 0.05% 至 90% 的含量之粒子的含量存在，
其中啟動該熱傳遞系統及該注射裝置使得該導管內之該流動流體中的熱能降低，從而藉由使該導管內之該流體的至少一部分凍結來減少或消除流體通過該導管之流量。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等凍結珠粒進一步包含具有高熔化潛熱或高昇華熱之材料。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該凍結溶劑經選擇而具有低於在該導管內流動之該流體之初始溫度的熔點。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中注射該低溫注射組成物至流體中導致該凍結珠粒之溶劑熔融且釋放導熱材料之該等粒子，從而在該流體中產生成核位點且在流體溫度及黏度上產生局部調節。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中導熱材料之該等粒子包含：
- 選自以下之材料：碳纖維、碳奈米結構、鋁碳化矽、鋁石墨、氮化鋁、氮化矽陶瓷、聚乙炔纖維及其組合；或
- 碳奈米結構，其選自碳奈米管、碳巴克球 (buckyball)、碳奈米帶及碳奈米線及其組合；或
- 選自以下之材料：銅、黃銅、鎳、鈷、鉻鎳鋼、金、石墨、銀、銻、鐵、鉛、鋁、鎳、鉑、錫、鎢、鋅、碳鋼、不鏽鋼及其任何組合或合金；或
- 氧化物，其選自以下項之氧化物：氧化鋁、鋁、鋇、鉍、鉻、鈷、銅、鈾、銻、鐵、鎂、錳、鉬、鎳、鈮、二氧化矽、矽、銀、鈹、鈦、錫、鈦、鎢、鈳、鈹、鋅、氧化鋯或鋯或其組合。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：
- 導熱材料之該等粒子為空心的；或
- 導熱材料之該等粒子含有包埋氣體以產生浮力；或
- 該等粒子之直徑為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ；或
- 該等粒子之直徑小於 $1000\ \text{nm}$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該導熱材料之粒子具有選自以下之形狀：立方形、片狀、顆粒狀、圓柱形、環狀、棒狀、針狀、稜柱形、圓盤狀、纖維狀、金字塔形、球狀 (spheroid)、球形 (sphere)、長球形、扁球形、橢球形、卵形及無規非幾何形狀及此等形狀之組合。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該低溫劑選自液態氫、液態氮、液態氧、液態氬、液態氦、液態甲烷、液態天然氣、液態氧化亞氮、液態二氧化碳、液態氟氯烷及其組合。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱傳遞系統包括：
含有壓縮機、冷凝器、過濾乾燥器及熱交換單元之致冷系統；或
含有蒸氣壓縮致冷系統、熱交換單元、磁性致冷單元、低溫冷卻及吸收
系統或其組合之致冷系統。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經啟動之熱傳遞系統及該經啟
動之注射裝置移除足夠熱能以使該管道中之該流體形成封堵物而阻止
該流體流過該封堵物，從而暫時阻止流體流過該導管。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其進一步包括提高該熱傳遞系統之溫
度以向該導管傳遞熱能，從而至少部分地熔融該凍結封堵物且恢復該
流體通過該導管之流動。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中粒子的含量為以該組成物的重量
計之 20%至 60%。
13. 一種調節導管中流體之流量的方法，其包含：
啟動附著於該導管之至少一部分的熱傳遞系統以自該導管及該導管內
之該流體移除熱能；及
啟動附著於該導管之注射裝置以向該導管內之該流體中引入低溫注射
組成物，該低溫注射組成物包含：
以該組成物的重量計之 0.1%至 25%的界面活性劑；
以該組成物的重量計之 1%至 99%的液態低溫劑；及
凍結珠粒，其包含凍結溶劑及具有熱導率為至少 1 瓦/m°C 且比熱容
為約 0.1 J·g⁻¹·K⁻¹ 和 1 J·g⁻¹·K⁻¹ 之間的導熱材料之粒子，該凍結珠粒以可遞送
以該組成物的重量計之 0.05%至 90%的含量之粒子的含量存在，

其中：

該熱傳遞系統包含可拆卸外殼，其具有用於封閉該導管之一部分的側部及與該導管部分之相對端以密封關係嚙合的端部，當組裝在該導管周圍時該等側部及該等端部界定冷卻室，該冷卻室在藉由自致冷劑供應模組排出低溫劑至該腔室中而被填充時可操作，此限定一定體積之該低溫劑，其中至少一部分以其液相與由該外殼封閉之該導管部分的外表面緊密接觸，該可拆卸外殼包括一容許該低溫劑自該致冷劑供應模組進入該冷卻室的入口及用於自該冷卻室排出用過之低溫劑的排出口；

該可拆卸外殼之該等側部包含第一圓柱形半殼及第二圓柱形半殼，該第一半殼及該第二半殼各包括縱向延伸之凸緣部分，其共同起作用以允許該等半殼彼此配對嚙合而形成封閉結構，該外殼之該等端部包含徑向延伸之凸緣部分以與由該外殼封閉之該導管部分之相對端配對嚙合；

該等側部及該等端部進一步包含熱絕緣層以使該冷卻室熱絕緣；

該入口包含容許該低溫流體流入該冷卻室之第一區域中的第一入口及容許該低溫劑流入該冷卻室之第二區域中的第二入口；

該入口進一步在連接於入口之該冷卻室內包含流體分配集管，該集管中安置有多個流體排出開口且與該入口流體連通，其中該等流體排出開口向該冷卻室之該第一及該第二區域中及向該導管在該第一及該第二冷卻室區域內之該封閉表面上排出多股該低溫劑；及

啟動該熱傳遞系統及該注射裝置使得該導管內之該流動流體中的熱能降低，從而藉由使該導管內之該流體的至少一部分凍結來減少或消除流體通過該導管之流量。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該致冷劑供應模組包含：
 - 含有一批該低溫劑之儲集器；
 - 用於在該儲集器與該入口之間提供流體連通的管道或管路；
 - 用於控制低溫劑流入該冷卻室中之速率的閥；
 - 用於在該儲集器與該注射裝置之間提供流體連通的管道或管路；及用於控制低溫劑流至該注射裝置之速率的閥。
15. 一種組成物，其包含：
 - 以該組成物的重量計之 1% 至 99% 的液態低溫劑；及
 - 呈凍結珠粒形式之凍結溶劑，其包含
 - 比熱容為約 $0.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之間的導熱材料之粒子，以該組成物的重量計之 0.05% 至 90% 的含量之粒子，其中：
 - 該導熱粒子包含在凍結珠粒內；或
 - 該導熱粒子包含在凍結珠粒的表面上；或
 - 該導熱粒子包含在該凍結珠粒內且在凍結珠粒的表面上。
16. 如申請專利範圍第 15 項之組成物，其進一步包含比熱容大於 $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的導熱材料之粒子。
17. 如申請專利範圍第 15 項之組成物，其中該珠粒進一步包含選自陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性離子界面活性劑、非離子界面活性劑及聚矽氧界面活性劑或其組合的表面活性劑。
18. 如申請專利範圍第 15 項之組成物，其中該珠粒進一步包含包埋氣體。
19. 如申請專利範圍第 15 項之組成物，其中粒子的含量以該組成物的重量計為 20% 至 60%。

圖式

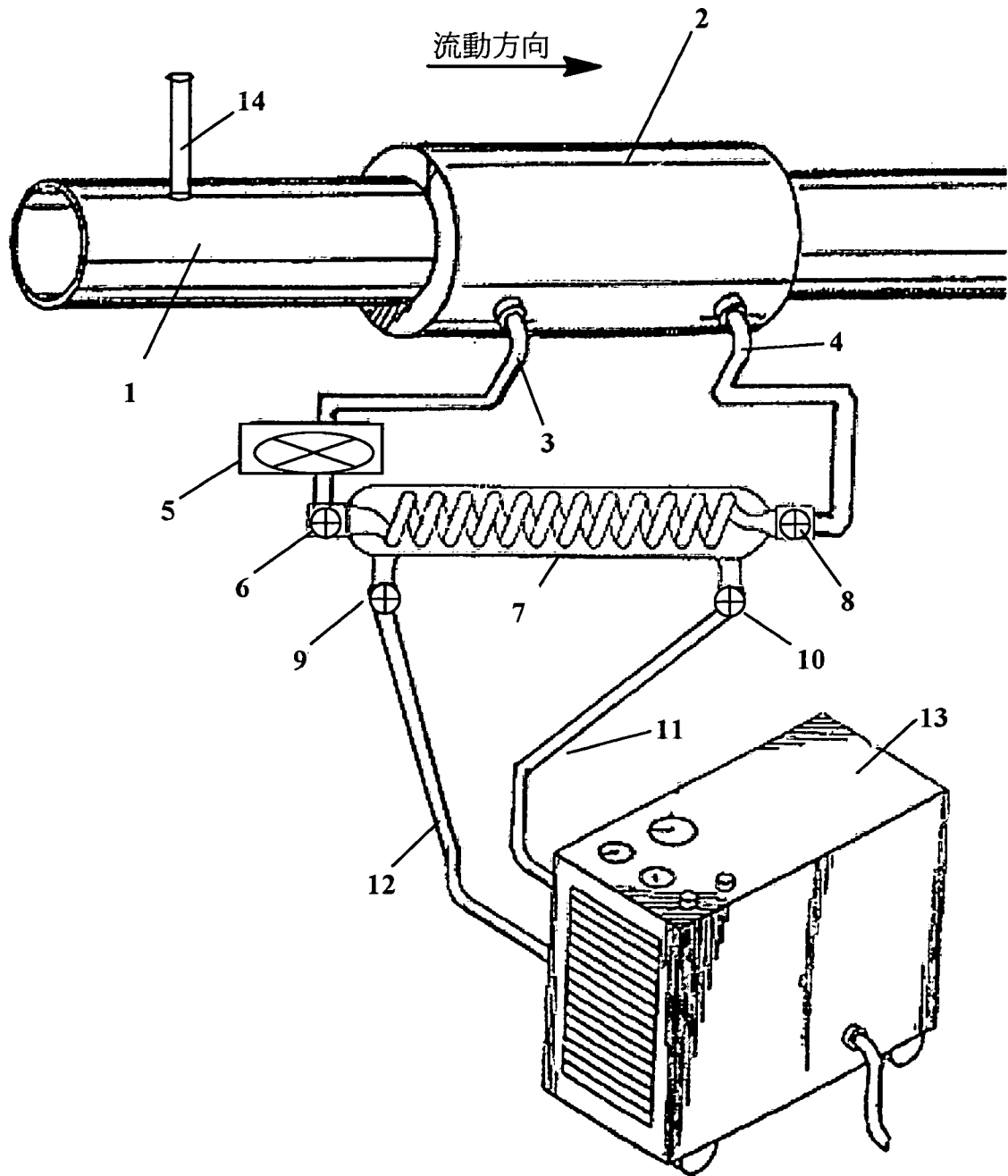


圖1