

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年2月18日(18.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/024417 A1

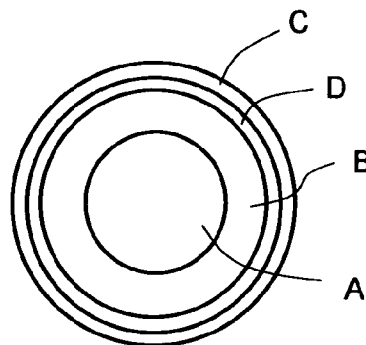
- (51) 国際特許分類:  
G01N 30/90 (2006.01) G01N 30/95 (2006.01)  
C10G 99/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060922
- (22) 国際出願日: 2015年4月8日(08.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-165044 2014年8月13日(13.08.2014) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 根崎 孝介(NEZAKI, Takasuke); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 小泉 雅一(KOIZUMI, Masakazu); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 江守 建太(EMORI, Kenta); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: COMPONENT ANALYSIS METHOD AND COMPONENT ANALYSIS DEVICE FOR PETROLEUM COMPOSITION

(54) 発明の名称: 石油組成物の成分分析方法及び成分分析装置

【図4】



(57) Abstract: Provided are an analysis method and an analysis device for analyzing saturate, aromatic, resin, and asphaltene (SARA) components in a petroleum composition easily, in a short amount of time, and in a space-saving manner. This component analysis method for a petroleum composition comprises: a first step in which a solution is obtained by mixing a petroleum composition and a paraffin-base solvent; a second step in which, after the solution is dripped onto a surface of a thin-film chromatograph, by allowing a prescribed amount of time to pass, the solution is made to move in the planar direction of the thin-film chromatograph; a third step in which, by analyzing discrepancies in color by location in the thin-film chromatograph that has been colored by the solution, the area of a region where an asphaltene component is present, the area of a region where an aromatic component and a resin component are present, and the area of a region where a saturate component is present are calculated; and a fourth step in which, on the basis of the proportions of the areas of the three regions obtained in the third step, mass ratios relating to the four components consisting of the saturate component, the aromatic component, the resin component, and the asphaltene component, present in the petroleum composition are calculated.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/024417 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

簡易、短時間かつ省スペースにて、石油組成物中における SARA 成分を分析する分析方法及び分析装置を提供する。石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合して溶液を得る第 1 工程、前記溶液を薄層クロマトグラフの表面に滴下した後、所定時間経過させることにより、前記溶液を前記薄層クロマトグラフの面方向に移動させる第 2 工程、前記溶液によって着色された前記薄層クロマトグラフの場所による色の相違を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、並びに飽和分の存在する領域の面積を算出する第 3 工程、及び前記第 3 工程で得られた 3 領域の面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の 4 成分に関する質量比を算出する第 4 工程、を有する、石油組成物の成分分析方法。

## 明 細 書

発明の名称：石油組成物の成分分析方法及び成分分析装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、石油組成物の成分分析方法及び成分分析装置に関する。

### 背景技術

[0002] 原油等の石油組成物は、SARA成分を含んでいる。ここで、「SARA」とは、Saturate（飽和分）、Aromatics（芳香族分）、Resin（レジン分）、及びAsphaltene（アスファルテン分）の4成分のことを意味する。

従来、原油等の石油組成物中におけるSARA成分の分析手法としては、主にカラムクロマトグラフィ法、TLC-FID（Thin Layer Chromatography - Flame Ionization Detector）法、及び高速液体クロマトグラフィ（HPLC）法がある。例えば、アスファルトのカラムクロマトグラフィによる組成分析法は、JPI 5S-22-83に規定されている。また、TLC-FID法によるアスファルト組成分析試験手法は、JPI 5S-70-10に規定されている。更に、高速液体クロマトグラフィ法は、非特許文献1及び非特許文献2に記載されている。

[0003] 一方、特許文献1には、液体炭化水素中のアスファルテン分が通常の精製操作において有機物由来の汚れを生ずる傾向があると記載されている。また、特許文献1には、液体炭化水素の試料をクロマトグラフィ分離物質からなる薄膜の表面に沈積させることにより、当該試料を炭化水素非相溶性アスファルテン分からなる暗い部分と炭化水素相溶性留分からなる明るい部分とに分離し、両部分を比較することにより、当該液体炭化水素が装置に有機物由来の汚れを生じさせる傾向を決定する方法が記載されている。

[0004] また、特許文献2には、アスファルテン分を試料から分離する能力を有する薄層クロマトグラフィ膜、光源、膜から反射される光源の光を測定する装置、及び当該光を電気信号にする装置、で構成される、炭化水素液体の有機物由来の汚れ付着傾向の測定装置が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 1－3 5 3 6 4 号公報

特許文献2：特開昭 6 3－1 8 4 0 5 5 号公報

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：Tianguang Fan and Jill S. Buckley, Energy Fuels, 2002, 16 (6), pp 1571-1575

非特許文献2：Narve Aske, Harald Kallevik and Johan Sjoblom, Energy & Fuels 2001, 15, 1304-131

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 例えば、複数の原油を配合したものを原料とする石油精製プロセスにおいて、原料中における原油の配合比率は 2～5 日で変動することがある。そのため、原油の切り替え時に、現場で簡易かつ短時間で原油の S A R A 成分比率を把握する手法が求められている。しかしながら、前述した石油組成物の分析手法は、これらの要望に十分に応えていない。

[0008] すなわち、カラムクロマトグラフィ法は、分析過程で加熱するため飽和分や芳香族分の軽質分が蒸発しやすく、未回収成分が生じる。また測定時間に 2 日程度を要する上に、多量の溶媒を使用する。

T L C－F I D 法は、分析過程で加熱するため飽和分や芳香族分の軽質分が蒸発しやすく、分析結果に誤差が生じやすい。また、高価な装置が必要である。

高速液体クロマトグラフィ法は、複雑かつ高価な装置と装置スペースが必要となる。

特許文献 1，2 の方法及び装置では、石油組成物中におけるアスファルテン分の比率しか決定されない。

[0009] 本発明は、上記実情に鑑み、簡易、短時間かつ省スペースにて、石油組成

物中におけるSARA成分を分析する分析方法及び分析装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、薄層クロマトグラフに石油組成物と特定の溶媒との混合溶液を滴下し、薄層クロマトグラフ上の領域ごとの色の相違を詳細に解析することにより、SARA成分の質量比を特定できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合して溶液を得る第1工程、前記溶液を薄層クロマトグラフの表面に滴下した後、所定時間経過させることにより、前記溶液を前記薄層クロマトグラフの面方向に移動させる第2工程、前記溶液が付着した前記薄層クロマトグラフの色を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、並びに飽和分の存在する領域の面積を算出する第3工程、及び前記第3工程で得られた3領域の面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の4成分に関する質量比を算出する第4工程、を有する、石油組成物の成分分析方法。

[2] 前記第3工程において、前記薄層クロマトグラフの表面を撮像し、画像解析装置によって画像解析することにより、前記複数の領域の面積を算出する、上記[1]に記載の石油組成物の成分分析方法。

[3] 予め、組成の異なる複数種の参照組成物に関して、前記4成分に関する質量比と前記第1工程、第2工程及び第3工程を経て算出した前記3領域の面積比との相関関係を示す参照データを導出しておき、

前記第4工程において、前記参照データと、前記第1工程、第2工程及び第3工程を経て得られた前記石油組成物に関する3領域の面積の比率とを対比することにより、前記石油組成物中に存在する前記4成分に関する質量比を算出する、上記[1]又は[2]に記載の石油組成物の成分分析方法。

[4] 前記参照データにおける前記4成分に関する質量比を、カラムクロマ

トグラフィ法又は高速液体クロマトグラフィ法により測定して求める、上記〔3〕に記載の石油組成物の成分分析方法。

〔5〕前記参照データを、組成の異なる複数種の参照組成物に関する、前記4成分に関する質量比と、前記3領域の面積比との間の近似式として算出しておき、前記第4工程において、前記石油組成物に関する前記3領域の面積の比率を前記近似式に代入することにより、前記石油組成物中に存在する前記4成分に関する質量比を算出する、上記〔3〕又は〔4〕に記載の石油組成物の成分分析方法。

〔6〕前記第3工程は、前記溶液を滴下ポイントを中心とする円状の領域A、前記領域Aの外側に存在する環状の領域B、及び前記領域Bの外側に存在する環状の領域Cの合計3領域に区画し、前記領域Aをアスファルテン分の存在する領域とし、前記領域A及び領域Bを芳香族分及びレジンの存在する領域とし、前記領域Cを飽和分の存在する領域として、前記アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジンの存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出する、上記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の石油組成物の成分分析方法。

〔7〕前記第3工程は、前記溶液を滴下ポイントを中心とする円状の領域A、前記領域Aの外側に存在する環状の領域B、及び前記領域Bの外側に存在する環状の領域Cの合計3領域の他に、前記領域B及び領域Cの2領域の範囲間にこれら2領域よりも明度の低い環状の領域Dが存在するか否かを確認する確認工程を有し、前記確認工程において前記領域Dが存在しない場合には、前記第3工程において、前記領域Aをアスファルテン分の存在する領域とし、前記領域A及び領域Bを芳香族分及びレジンの存在する領域とし、前記領域Cを飽和分の存在する領域として、前記アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジンの存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出し、前記確認工程において前記領域Dが存在する場合には、前記第3工程において、前記領域A及び領域Dをアスファルテン分の存在する領域とし、前記領域A、領域B及び領域Dを芳香族分及びレジ

ン分の存在する領域とし、前記領域Cを飽和分の存在する領域として、前記アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出する、上記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の石油組成物の成分分析方法。

[0012] 〔8〕上記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載された石油組成物の成分分析方法に用いられる装置であって、石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合してなる溶液を滴下する滴下装置、前記滴下装置の下方に配置された薄層クロマトグラフ、前記薄層クロマトグラフの表面を撮像する撮像装置、前記撮像装置で撮像された画像に基づいて、前記溶液が付着した前記薄層クロマトグラフの色を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出する画像解析装置、及び、前記画像解析装置で算出される面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の4成分に関する質量比を算出する演算装置、を有する、石油組成物の成分分析装置。

〔9〕前記演算装置は、組成の異なる複数種の参照組成物に関して、前記4成分に関する質量比と前記第1工程、第2工程及び第3工程を経て算出した前記3領域の面積比との相関関係を示す参照データを記憶している記憶部を有する、上記〔8〕に記載の石油組成物の成分分析装置。

## 発明の効果

[0013] 本発明によれば、簡易、短時間かつ省スペースにて、石油組成物中におけるSARA成分を分析する分析方法及び分析装置を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]薄層クロマトグラフのうち溶液が滴下された部分の模式的な平面図である。

[図2]図1の部分断面図である。

[図3]図1中における各領域とSARA成分の存在する領域との対応関係を説明する図面である。

[図4]異なる薄層クロマトグラフのうち溶液が滴下された部分の模式的な平面図である。

[図5]図4の部分断面図である。

[図6]図4中における各領域とSARA成分の存在する領域との対応関係を説明する図面である。

[図7]実施形態に係る石油組成物の成分分析装置の模式図である。

[図8]非特許文献2の高速液体クロマトグラフィ法によるSARA成分分析結果と原油の比重との相関関係を示すグラフである。

[図9]カラムクロマトグラフィ法によるSARA成分分析結果において、未回収分中における飽和分：芳香族分の質量比が100：0として補正した後の、飽和分比率と原油の比重との相関関係及び芳香族分比率と原油の比重との相関関係を示すグラフである。

[図10]カラムクロマトグラフィ法によるSARA成分分析結果において、未回収分中における飽和分：芳香族分の質量比が75：25として補正した後の、飽和分比率と原油の比重との相関関係及び芳香族分比率と原油の比重との相関関係を示すグラフである。

[図11]カラムクロマトグラフィ法によるSARA成分分析結果において、未回収分中における飽和分：芳香族分の質量比が50：50として補正した後の、飽和分比率と原油の比重との相関関係及び芳香族分比率と原油の比重との相関関係を示すグラフである。

[図12]実験例1により得られた、SARA成分ごとの、薄層クロマトグラフにより得られた面積とカラムクロマトグラフで得られた質量比との関係を示すグラフである。

[図13]実験例2により得られた、SARA成分ごとの、薄層クロマトグラフにより得られた面積とカラムクロマトグラフで得られた質量比との関係を示すグラフである。

[図14]実験例3により得られた、SARA成分ごとの、薄層クロマトグラフにより得られた面積とカラムクロマトグラフで得られた質量比との関係を示すグラフである。

すグラフである。

### 発明を実施するための形態

#### [0015] [1] 石油組成物の成分分析方法

本発明の実施形態に係る石油組成物の成分分析方法は、石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合して溶液を得る第1工程、前記溶液を薄層クロマトグラフの表面に滴下した後、所定時間経過させることにより、前記溶液を前記薄層クロマトグラフの面方向に移動させる第2工程、前記溶液が付着した前記薄層クロマトグラフの色を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、並びに飽和分の存在する領域の面積を算出する第3工程、及び前記第3工程で得られた3領域の面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の4成分に関する質量比を算出する第4工程、を有する。

ここで、「4成分に関する質量比」とは、4成分の総てに関する質量比を意味し、好ましくは質量比「飽和分：（芳香族分及びレジン分の合計量）：アスファルテン分」又は質量比「飽和分：芳香族：レジン分：アスファルテン分」を意味する。

[0016] 本実施形態に係る石油組成物の成分分析方法によれば、簡易、短時間かつ省スペースにて、石油組成物中におけるSARA成分を分析することができる。その理由は次のとおりであると考えられる。

[0017] 石油組成物中におけるSARA成分の極性の大きさは、「アスファルテン分 (Asphaltene) > レジン分 (Resin) > 芳香族分 (Aromatics) > 飽和分 (Saturate)」である。一方、シリカゲル等の薄層クロマトグラフ構成物質は、極性物質である。そのため石油組成物とパラフィン系溶媒を混合した溶液を薄層クロマトグラフ上に滴下する場合、SARA成分は、極性の低いものほど滴下ポイントから離れた位置まで移動する。

[0018] 従って、図1～図3に示すとおり、極性の高いアスファルテン分1は、滴下ポイント11の近傍の領域Aに留まる。この際、アスファルテン分1は、

パラフィン系溶媒の添加によって凝集体を形成しサイズが大きくなるため、シリカゲル等よりなる薄層クロマトグラフの内部には移動せず、表面に留まるものと考えられる。

また、芳香族分3及びレジン分2は、アスファルテン分1よりも極性が低いため、滴下ポイントの近傍の領域Aよりも外側の領域Bまで移動する。ここで、芳香族分3及びレジン分2は、同じ芳香族系物質かつ分子量が近いいため、同じ領域に存在すると考えられる。なお、上記のとおりアスファルテン分1は、領域Aのうち薄層クロマトグラフの表面に留まるものと考えられるため、これら芳香族分3及びレジン分2及び芳香族分3は、アスファルテン分1の下部、すなわち領域Aのうち薄層クロマトグラフ内にも存在するものと考えられる。

更に飽和分4は、極性が最も低いため、芳香族分3及びレジン分2の存在する領域Bよりも外側の領域Cまで移動し、当該領域Cに存在するものと考えられる。

また、石油組成物中の上記SARA成分のうち、特定の成分の比率が高くなると、当該成分の存在する領域の面積が大きくなる。従って、上記領域A、B及びCの面積を求め、当該面積比に基づいて、4つのSARA成分に関する質量比を算出することができるものと考えられる。

[0019] なお、図4～図6は、石油組成物とパラフィン系溶媒を混合した溶液中にミセル構造20が残存している場合に、当該溶液を薄層クロマトグラフ10に滴下したときの様子を示している。

すなわち、レジン分2の比率が高い原油又は飽和分4の比率が低い原油は、パラフィン系溶媒と例えば1：1の質量比で混合しても、総てのミセル構造20を崩壊できない場合がある。このミセル構造20は、極性の高いアスファルテン分1が芳香族分3及びレジン分2に囲まれた構造を有している。このようにミセル構造20はアスファルテン分1を含んでいるため、芳香族分3及びレジン分2を含む領域Bや飽和分4を含む領域Cよりも暗い。従って、図4～図6に示すように、ミセル構造20は領域Dとして検出可能と考

えられる。

[0020] ここで、石油組成物に対するパラフィン系溶媒の混合比率を増やすと領域 D がなくなり、かつアスファルテン分 1 の凝集体が存在する領域 A の面積が増加する。このため、領域 D をミセル構造 20 と推定することができる。従って、ミセル構造 20 の存在する領域 D をアスファルテン分 1 が存在する領域とみなすことにより、SARA 成分の質量比を算出することができる。この点については、異なる実施形態として後述する。

また、パラフィン系溶媒の混合比率を増やしてミセル構造 20 を総て崩壊させた溶液を用いて再度成分分析を行ってもよい。これにより、正確に SARA 成分の質量比を算出することができる場合がある。ただし、溶液中におけるパラフィン系溶媒の混合比率が高すぎると、石油組成物が希釈され過ぎて、却って領域 A～C が明確に区別できなくなる場合がある。その場合には、上記のとおりミセル構造 20 をアスファルテン分 1 とみなし、SARA 成分の質量比を算出することが好ましい。

次に、本実施形態における各工程について説明する。

[0021] [第 1 工程]

第 1 工程は、石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合して溶液を得る工程である。

このように石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合することにより、石油組成物中の SARA 成分がパラフィン系溶媒中に良好に分散する。

[0022] 石油組成物としては特に制限はないが、原油、原油から精製される各種石油製品、石油半製品、残差油等が挙げられ、原油がより好ましい。

石油組成物は、飽和分 (Saturate)、芳香族分 (Aromatics)、レジン分 (Resin) 及びアスファルテン分 (Asphaltene) の少なくとも 1 種を有するものであることが好ましく、少なくとも 2 種を有するものであることがより好ましく、少なくとも 3 種を有するものであることが更に好ましく、これら 4 種を含むものがより更に好ましい。

[0023] パラフィン系溶媒としては特に制限はないが、好ましくは炭素数 5～10

のパラフィンである。これらパラフィンは、飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分を良好に分離することができる。このパラフィン系溶媒は、当該観点から、より好ましくは炭素数5～10の直鎖パラフィン、更に好ましくは炭素数5～8の直鎖パラフィン、より更に好ましくはn-ヘプタン、n-ヘキサン、n-ペンタン及びn-オクタンの少なくとも1種であり、より更に好ましくはn-ヘプタンである。

[0024] 石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合してなる溶液中における、パラフィン系溶媒の含有量は、石油組成物の種類にもよるが、ミセル構造を崩壊させ、溶液を薄層クロマトグラフに滴下したときにSARA成分を異なる領域に移動させる観点から、好ましくは10～90質量%、より好ましくは30～70質量%、更に好ましくは45～55質量%である。

[0025] [第2工程]

第2工程は、前記溶液を薄層クロマトグラフの表面に滴下した後、所定時間経過させることにより、前記溶液を前記薄層クロマトグラフの面方向に移動させる工程である。

[0026] 薄層クロマトグラフには特に制限はないが、石英ガラス板等の支持体に、石油組成物を移動させるための担体が塗布等により形成されたものが好ましい。

担体の種類には特に制限はないが、好ましくはシリカゲル、アルミナゲル、セルロース及び珪藻土が挙げられ、より好ましくはシリカゲル及びアルミナゲル、更に好ましくはシリカゲルである。

シリカゲルとしては、TLC/FID法によるアスファルト組成分析試験方法(JPI-5S-70-2010)で用いられるものと同様のものが好適に用いられる。

薄層の厚みにも特に制限はないが、シリカゲルの場合、好ましくは100～1000 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは125～500 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは150～250 $\mu\text{m}$ であり、アルミナの場合、好ましくは100～1500 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは200～250 $\mu\text{m}$ である。

薄膜の構成材料の細孔径は、シリカゲルの場合、好ましくは4～6 nmであり、アルミナの場合、6～15 nmである。

薄膜の構成材料の細孔容量は、シリカゲルの場合、好ましくは0.7～0.8 mL/gであり、アルミナの場合、好ましくは0.2～0.3 mL/gである。

薄膜の構成材料の粒度分布は、シリカゲルの場合、好ましくは1～40  $\mu$ m、より好ましくは3～20  $\mu$ m、更に好ましくは4～8  $\mu$ mである。

薄膜の構成材料の平均粒径は、シリカゲルの場合、好ましくは1～25  $\mu$ m、より好ましくは3～15  $\mu$ m、更に好ましくは5～7  $\mu$ mである。

[0027] 溶液の滴下量は、好ましくは1～20  $\mu$ L、より好ましくは2～15  $\mu$ L、更に好ましくは3～10  $\mu$ Lである。

滴下後の保持時間には特に制限はないが、例えば10～60分である。このように本実施形態に係る成分分析方法によるとTLC/FID法(JPI-5S-70-2010)と比べて極めて短時間で成分分析を行うことが可能である。

[0028] [第3工程]

第3工程は、前記溶液が付着した前記薄層クロマトグラフの色を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジンの存在する領域の面積、並びに飽和分の存在する領域の面積を算出する工程である。

[0029] 第3工程において、前記薄層クロマトグラフの表面を撮像装置等を用いて撮像し、画像解析装置によって画像解析することにより、前記3領域の面積を算出するのが好ましいが、これに限定されない。例えば、薄層クロマトグラフの表面又はその撮像された画像を目視して複数の領域を特定し、定規等を用いてこれら3領域の面積を算出してもよい。

色には、明度、彩度及び色相が存在する。第3工程での色の解析では、これら総てに基づいて解析してもよいが、明度に基づいて解析するのが簡易であり好ましい。

[0030] この第3工程は、好ましくは図1～3に示すとおり、前記溶液を滴下ポイント11を中心とする円状の領域A、前記領域Aの外側に存在する環状の領域B、及び前記領域Bの外側に存在する環状の領域Cの合計3領域に区画し、前記領域Aをアスファルテン分1の存在する領域とし、前記領域A及び領域Bを芳香族分3及びレジン分2の存在する領域とし、前記領域Cを飽和分4の存在する領域として、前記アスファルテン分1の存在する領域の面積、芳香族分3及びレジン分2の存在する領域の面積、及び飽和分4の存在する領域の面積を算出する工程である。

[0031] すなわち、前述したとおり、図1～3において、極性の高いアスファルテン分1は、滴下ポイント11の近傍の領域Aの表面に留まる。また、芳香族分3及びレジン分2は、滴下ポイント11の近傍の領域A及びその外側の領域Bの薄層クロマトグラフ10内に存在する。更に、飽和分4は、領域Bよりも外側の領域Cの薄層クロマトグラフ10内に存在する。

そして、これら領域A、B及びCは、存在する成分が異なることに起因して色が相違するため、区別することができる。従って、これら領域A、B及びCの面積を測定することにより、アスファルテン分1の存在する領域の面積、芳香族分3及びレジン分2の存在する領域の面積、並びに飽和分4の存在する領域の面積を算出することができる。

[0032] 前記薄層クロマトグラフの表面を撮像するための撮像装置には特に制限はなく、例えば市販のカメラやスマートフォンを用いることができる。

また、撮像された画像を解析するための画像解析装置にも特に制限はなく、例えば市販のパソコンやスマートフォンに、市販の画像解析アプリケーションをインストールしたものを用いることができる。

[0033] [第4工程]

第4工程は、前記第3工程で得られた3領域の面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の4成分に関する質量比を算出する工程である。

当該4成分のうち特定の成分の質量比が高くなると、薄層クロマトグラフ

における当該成分が存在する領域の面積が大きくなる。従って、前記第3工程で得られた3領域の面積の比率に基づいて、これら4成分に関する質量比を算出することができる。

[0034] この第4工程は、好ましくは、組成の異なる複数種の参照組成物に関して、前記4成分に関する質量比と前記第1工程、第2工程及び第3工程を経て算出した前記3領域の面積比との相関関係を示す参照データと、前記第1工程、第2工程及び第3工程を経て得られた前記石油組成物に関する3領域の面積の比率とを対比することにより、前記石油組成物中に存在する前記4成分に関する質量比を算出する工程である。

[0035] 上記参照データは、次のような要領で取得するのが好ましい。

例えば、石油精製プラントにおいて、原料である原油は、原産地や入手時期等によってSARA成分が異なる。従って、予め当該複数の原油に関して、SARA成分の質量比を、前述のカラムクロマトグラフィ法、高速液体クロマトグラフィ法等により測定しておく。また、予め複数の原油に関して、前述の第1工程～第3工程を得経て、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出しておく。そして、これら質量比と3領域の面積比とから、両者の相関関係を示す参照データを導出する。例えば、アスファルテン分に関して、複数の原油に関する面積比と質量比に関するデータ（面積比、質量比）を収集し、これらデータに基づいて、アスファルテン分に関する面積比と質量比との間の近似式を算出する。同様に、芳香族分及びレジン分に関しても、これら2成分の合計に関する面積比と質量比との間の近似式を算出する。同様に、飽和分に関しても、面積比と質量比との間の近似式を算出する。

[0036] そして、測定対象である原油に関して第1工程～第3工程を実施し、得られたアスファルテン分の面積比をアスファルテン分に関する近似式に代入することにより、アスファルテン分の質量比を算出することができる。同様に、得られた芳香族分及びレジン分の面積比の合計を芳香族分及びレジン分に

関する近似式に代入することにより、芳香族分及びレジンの合計質量比を算出することができる。同様に、得られた飽和分の面積比を飽和分に関する近似式に代入することにより、飽和分の質量比を算出することができる。

[0037] 上記の要領では、芳香族分及びレジンの合計質量比を算出している。すなわち、上記の要領では、「飽和分の質量比：（芳香族分及びレジンの合計質量比）：アスファルテン分の質量比」を算出している。しかしながら、これら芳香族分とレジンの合計が所定の質量比であると仮定して、4成分の各々の質量比、すなわち、「飽和分の質量比：芳香族分の質量比：レジンの質量比：アスファルテン分の質量比」を算出してもよい。また、上記参照データの収集過程において、芳香族分及びレジンの質量比と、上記面積比との間に関係性を見出すことができる場合、当該関係性に基づいて、4成分の各々の質量比を算出してもよい。

なお、前記第2工程、第3工程及び第4工程のセットを複数セット行って、4成分に関する質量比を複数セット算出し、成分ごとに質量比に関する算出値を相加平均することにより、4成分に関する質量比を求めてもよい。

[0038] [異なる実施形態に係る石油組成物の成分分析方法]

前述したとおり、石油組成物の種類及びパラフィン系溶媒の混合割合によっては、これらを混合してなる溶液中に、ミセル構造の一部が崩壊せずに残存することがある。よって、前記第3工程は、ミセル構造の残存の有無を確認する確認工程を有していてもよい。

すなわち、前記第3工程は、前記溶液の滴下ポイント11を中心とする円状の領域A、前記領域Aの外側に存在する環状の領域B、及び前記領域Bの外側に存在する環状の領域Cの合計3領域の他に、前記領域B及び領域Cの2領域の範囲間にこれら2領域よりも暗い環状の領域Dが存在するか否かを確認する確認工程を有していてもよい。

これにより、領域Dの有無に応じて後の操作を変えることができるため、SARAの4成分に関する質量比をより正確に算出することができる。

[0039] 上記確認工程を実施した結果、領域Dが存在しない場合には、前述の実施

形態と同様の方法を実施することができる。すなわち、前記第3工程において、前記領域Aをアスファルテン分1の存在する領域とし、前記領域A及び領域Bを芳香族分3及びレジン分2の存在する領域とし、前記領域Cを飽和分4の存在する領域として、前記アスファルテン分1の存在する領域の面積、芳香族分3及びレジン分2の存在する領域の面積、及び飽和分4の存在する領域の面積を算出し、次いで前述の第4工程を実施するのが好ましい。

[0040] 一方、上記確認工程を実施した結果、前記領域Dが存在する場合には、前記第3工程において、前記領域A及び領域Dをアスファルテン分1の存在する領域とし、前記領域A、領域B及び領域Dを芳香族分3及びレジン分2の存在する領域とし、前記領域Cを飽和分の存在する領域として、前記アスファルテン分1の存在する領域の面積、芳香族分3及びレジン分2の存在する領域の面積、及び飽和分4の存在する領域の面積を算出し、次いで前述の第4工程を実施するのが好ましい。これにより、SARAの4成分に関する質量比をより正確に算出することができる。

なお、ミセル構造が存在する場合、図5に示すとおり、ミセル構造20の左端（すなわち、環状の領域Dの外側の端部）は、芳香族分3及びレジン分2が存在する領域の外側の端部と一致する。そのメカニズムの詳細は不明であるが次のように推定される。ミセル構造は、極性の高いアスファルテン分1が芳香族分3及びレジン分2に囲まれた構造を有している。従って、ミセル構造20は、その表面成分である芳香族分3及びレジン分2と同様の成分を有する領域上を移動し易いものと推定される。また、ミセル構造20は寸法が大きいために薄層クロマトグラフ10の内部に浸透することなく表面を移動するため、移動が容易であり、その結果、芳香族分3及びレジン分2が存在する領域の外側の端部にまで移動するものと推定される。更に、それよりも外側の領域Cは飽和分4を含むのに対して、ミセル構造20は飽和分4を含まないため、領域C上までは移動し難いものと推定される。

[0041] [2] 石油組成物の成分分析装置

図7は、本実施形態に係る石油組成物の成分分析装置の模式図である。

本実施形態に係る石油組成物の成分分析装置は、石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合してなる溶液を滴下する滴下装置 2 1、前記滴下装置 2 1 の下方に配置された薄層クロマトグラフ 2 2、前記薄層クロマトグラフ 2 2 の表面を撮像する撮像装置 2 3、前記撮像装置 2 3 で撮像された画像に基づいて、前記溶液が付着した前記薄層クロマトグラフの色を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出する画像解析装置 2 4、及び、前記画像解析装置 2 4 で算出される面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の 4 成分に関する質量比を算出する演算装置 2 5、を有する。

この演算装置 2 5 は、組成の異なる複数種の参照組成物に関して、前記 4 成分に関する質量比と前記第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程を経て算出した前記 3 領域の面積比との相関関係を示す参照データを記憶している記憶部 2 6 を有することが好ましい。

なお、上記成分分析装置を構成する各種装置 2 2 ～ 2 4 の詳細は、前述したとおりである。

## 実施例

[0042] 以下、本発明を実験例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

### [0043] 実験例 1

[カラムクロマトグラフィ法による成分分析]

カラムクロマトグラフィ法で原油をサンプルとした場合、軽質分は試験過程で蒸発し未回収分がおおよそ 30 wt % ～ 40 wt % 生じる。そのため原油中の SARA 成分の真の質量比はわからない。そこで収率の高い高速液体クロマトグラフィ (HPLC) 法の結果からカラムクロマトグラフィ法で求められた SARA 成分の質量比の未回収分を推測した。

すなわち、HPLC 法で SARA 成分分析を行った場合、クロマトグラフィ法とは異なり、SARA 成分の回収率は 90 ～ 100 wt % となる。非特

許文献2では北海油田、西アフリカ、フランスの18種類の比重の異なる原油を用いてHPLC法でSARA成分分析を行っている。一般的に原油中のSARA成分の比重はアスファルテン分>レジン分>芳香族分>飽和分の序列で大きい。成分ごとに比重が異なるため、原油の比重とSARA成分の質量比は相関することが予想される。そこで非特許文献2のHPLC法によるSARA成分分析で求められた各SARA成分と原油の比重との相関を確認した。その結果を表1及び図8に示す。

飽和分、芳香族分、レジン分は原油の比重と相関することが分かる。アスファルテン分は原油全体に占める割合が少ないため、原油の比重とは相関しにくいことが推測される。

[0044]

[表1]

| crude oil no. | origin      | SARA fractionation results |                  |               |                    |           | TAN  | density (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------|-------------|----------------------------|------------------|---------------|--------------------|-----------|------|------------------------------|
|               |             | saturates (wt %)           | aromatics (wt %) | resins (wt %) | asphaltenes (wt %) | yield (%) |      |                              |
| 1             | West Africa | 47.9                       | 36.5             | 15.2          | 0.4                | 99.0      | 1.10 | 0.914                        |
| 2             | North Sea   | 48.0                       | 37.5             | 14.2          | 0.3                | 102.6     | 3.10 | 0.916                        |
| 3             | West Africa | 41.2                       | 36.4             | 20.4          | 2.1                | 91.9      | 1.50 | 0.916                        |
| 4             | North Sea   | 82.7                       | 13.4             | 3.9           | 0.0                | 91.0      | 0.69 | 0.839                        |
| 5             | North Sea   | 62.7                       | 23.6             | 12.2          | 1.5                | 93.6      | 0.18 | 0.844                        |
| 6             | North Sea   | 35.3                       | 36.8             | 24.5          | 3.5                | 106.4     | 2.30 | 0.945                        |
| 7             | North Sea   | 41.8                       | 38.8             | 18.7          | 0.6                | 103.0     | 3.10 | 0.914                        |
| 8             | North Sea   | 50.9                       | 34.6             | 14.0          | 0.5                | 94.4      | 2.70 | 0.885                        |
| 9             | West Africa | 40.6                       | 32.1             | 20.6          | 6.6                | 97.0      | 0.49 | 0.888                        |
| 10            | North Sea   | 79.8                       | 16.5             | 3.6           | 0.1                | 70.5      | 0.01 | 0.796                        |
| 11            | West Africa | 57.3                       | 27.9             | 13.5          | 1.3                | 93.9      | 0.50 | 0.873                        |
| 12            | North Sea   | 60.6                       | 30.0             | 9.2           | 0.2                | 103.2     | 0.04 | 0.857                        |
| 13            | West Africa | 42.4                       | 36.1             | 20.5          | 1.0                | 98.9      | 3.60 | 0.921                        |
| 14            | North Sea   | 65.0                       | 30.7             | 4.3           | 0.0                | 90.1      | 0.02 | 0.796                        |
| 15            | North Sea   | 50.3                       | 31.4             | 17.5          | 0.7                | 94.8      | 1.20 | 0.898                        |
| 16            | North Sea   | 55.4                       | 28.3             | 12.9          | 3.4                | 105.1     | 0.36 | 0.840                        |
| 17            | West Africa | 54.5                       | 28.8             | 14.9          | 1.8                | 93.7      | 0.44 | 0.873                        |
| 18            | France      | 24.4                       | 43.4             | 19.9          | 12.4               | 93.7      | 0.20 | 0.939                        |

[0045] そこで、中東系の原油種が混合された原油17種類を用いて、JPI-5

S-22-83に準拠し、カラムクロマトグラフィ法によってSARA成分分析を行った。

ここで、カラムクロマトグラフィ法による成分分析過程における加熱時に蒸発した未回収分は、軽質な飽和分または芳香族分であると考えられる。そこで、未回収分は飽和分及び芳香族分のみからなると想定し、かつ未回収分中における飽和分と芳香族分との質量比（飽和分：芳香族分）が100：0であると想定した場合における、飽和分及び芳香族分の補正結果を図9に示す。また、当該グラフから算出した近似式を図9中に示す。同様に、当該質量比（飽和分：芳香族分）が75：25及び50：50であると想定した場合の結果を、それぞれ図10及び図11に示す。その結果、当該質量比（飽和分：芳香族分）が100：0であると想定した場合における近似式の $R^2$ （決定係数）が最も1に近い。

従って、分析過程で生じる未回収分は総て飽和分とみなしてカラムクロマトグラフィ法による成分分析結果を補正した。その結果を、表2中の「カラムクロマトグラフィ法によるSARA成分分析」の欄に示す。

[0046] [本発明による成分分析]

(1) 石油組成物として、カラムクロマトグラフィ法で用いたものと同様の中東系の原油種が混合された原油17種類を用意した。また、薄層クロマトグラフィとして、Merck株式会社製のHigh Performance Thin Layer Chromatographyプレートを用意した。

(2) 各原油に関して、原油5gとパラフィン系溶媒としてn-ヘプタン5gをサンプル瓶内で室温（25℃）にて混合した。

(3) 次いで、サンプル瓶を室温（25℃）で100回振って攪拌した後、15分間静置して、溶液を得た。

(4) 得られた溶液を室温（25℃）でガラスシリンジで5μL採取し、薄層クロマトグラフの高さ5mmの位置から薄層クロマトグラフ上に滴下し、3分間静置した。

(5) 次いで、薄層クロマトグラフの表面をスマートフォン（画素数：80

0万pixel)で撮像し、スマートフォンの画像解析アプリケーション(栗田工業株式会社製、商品名「TLC Analyzer」)を用いて256階調にグレースケール化した。そして、70階調以下の領域を図1における領域A、71階調以上かつ170階調以下の領域を図1における領域B、170～230階調の領域を図1における領域Cとして、領域A～Cの面積を算出した。

領域Aをアスファルテン分1の存在する領域、領域A及びBを芳香族分3及びレジン分2の存在する領域、領域Cを飽和分4の存在する領域とした。また、芳香族分3及びレジン分2の存在する領域A及びBにおいて、およそ75質量%が芳香族分3であるとみなし、およそ25%がレジン分2であるとみなした。

このようにして、これら4成分の面積を算出した。

(6) 上記(3)～(5)の操作を合計4回行い、これらの相加平均により、これら4成分の面積(pixel数)を決定した。その結果を表2に示す。

(7) 表2の結果に基づいて、成分ごとに、横軸を算出した面積、縦軸をカラムクロマトグラフィ法により得られた質量比として、プロットしたグラフを図12に示す。なお、図12においては、上記(6)で得られた面積(pixel数)において、16.16pixelを1mm<sup>2</sup>として換算し、面積の単位を「mm<sup>2</sup>」とした。

また、図12中における等式は、算出した面積(x)を各SARA成分の質量比(y)に換算する近似式である。

[0047] 図12に示すように、各SARA成分比率に対して各領域面積をプロットすると、これらは比例相関することが分かる。従って、SARA成分比率が未知の原油に関して、前記(1)～(5)と同様の操作を行って各SARA成分の面積比を算出し、次いで当該面積比を、図12に示す近似式に代入するだけで、SARA成分比率を簡易、短時間かつ省スペースにて算出できる。

[0048] 実験例2～3

原料とn-ヘプタンの混合割合を、それぞれ6:4及び3:7(質量比)

としたこと以外は実験例1と同様の操作を行った。その結果を、図13（実験例2）、及び図14（実験例3）に示す。

実験例1～3のうち、実験例1が最も4成分の $R^2$ （決定係数）の相加平均値が1に近く、SARA成分比率を精度良く算出できた。

[0049]

[表2]

| 原油 | カラムクロマトグラフィ法によるSARA成分分析 (wt%) |           |       |            | 薄層クロマトグラフィ法による<br>画像解析から算出した面積 (mm <sup>2</sup> ) |           |       |            |
|----|-------------------------------|-----------|-------|------------|---------------------------------------------------|-----------|-------|------------|
|    | Saturate                      | Aromatics | Resin | Asphaltene | Saturate                                          | Aromatics | Resin | Asphaltene |
| 1  | 76                            | 19        | 5     | 0.8        | 16                                                | 33        | 33    | 13         |
| 2  | 71.5                          | 21.4      | 6.0   | 1.1        | 13.8                                              | 34.2      | 34.2  | 17.3       |
| 3  | 69.7                          | 20.9      | 7.7   | 1.7        | 10.2                                              | 37.4      | 37.4  | 20.7       |
| 4  | 65.1                          | 24.2      | 8.8   | 1.9        | 4.6                                               | 38.1      | 38.1  | 22.8       |
| 5  | 73.2                          | 18.0      | 7.3   | 1.5        | 9.9                                               | 36.3      | 36.3  | 23.0       |
| 6  | 74.3                          | 18.4      | 6.2   | 1.1        | 14.3                                              | 34.9      | 34.9  | 19.9       |
| 7  | 74.3                          | 17.9      | 6.5   | 1.3        | 12.7                                              | 36.1      | 36.1  | 20.8       |
| 8  | 73.1                          | 18.7      | 6.8   | 1.4        | 12.6                                              | 35.7      | 35.7  | 20.5       |
| 9  | 70.9                          | 20.8      | 6.9   | 1.4        | 9.6                                               | 37.1      | 37.1  | 22.5       |
| 10 | 74.0                          | 18.3      | 6.3   | 1.4        | 13.2                                              | 34.5      | 34.5  | 19.2       |
| 11 | 73.9                          | 18.3      | 6.4   | 1.4        | 14.5                                              | 34.5      | 34.5  | 19.7       |
| 12 | 71.7                          | 20.3      | 6.7   | 1.3        | 13.2                                              | 35.4      | 35.4  | 18.8       |
| 13 | 73.2                          | 18.8      | 6.9   | 1.1        | 11.4                                              | 36.5      | 36.5  | 13.0       |
| 14 | 80.2                          | 15.4      | 4.0   | 0.4        | 20.5                                              | 28.7      | 28.7  | 7.8        |
| 15 | 81.5                          | 14.2      | 3.9   | 0.4        | 20.0                                              | 30.0      | 30.0  | 5.1        |
| 16 | 69.0                          | 21.0      | 9.5   | 0.5        | 2.8                                               | 40.5      | 40.5  | 10.4       |
| 17 | 66.5                          | 22.9      | 8.7   | 1.9        | 6.3                                               | 38.4      | 38.4  | 25.2       |

## 符号の説明

|        |     |           |
|--------|-----|-----------|
| [0050] | 1   | アスファルテン分  |
|        | 2   | レジン分      |
|        | 3   | 芳香族分      |
|        | 4   | 飽和分       |
|        | 1 0 | 薄層クロマトグラフ |
|        | 1 1 | 滴下ポイント    |
|        | 2 0 | ミセル構造     |
|        | 2 1 | 滴下装置      |
|        | 2 2 | 薄層クロマトグラフ |
|        | 2 3 | 撮像装置      |
|        | 2 4 | 画像解析装置    |
|        | 2 5 | 演算装置      |
|        | 2 6 | 記憶部       |

## 請求の範囲

- [請求項1] 石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合して溶液を得る第1工程、  
前記溶液を薄層クロマトグラフの表面に滴下した後、所定時間経過させることにより、前記溶液を前記薄層クロマトグラフの面方向に移動させる第2工程、  
前記溶液が付着した前記薄層クロマトグラフの色を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、並びに飽和分の存在する領域の面積を算出する第3工程、及び  
前記第3工程で得られた3領域の面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の4成分に関する質量比を算出する第4工程、  
を有する、石油組成物の成分分析方法。
- [請求項2] 前記第3工程において、前記薄層クロマトグラフの表面を撮像し、画像解析装置によって画像解析することにより、前記複数の領域の面積を算出する、請求項1に記載の石油組成物の成分分析方法。
- [請求項3] 予め、組成の異なる複数種の参照組成物に関するして、前記4成分に関する質量比と前記第1工程、第2工程及び第3工程を経て算出した前記3領域の面積比との相関関係を示す参照データを導出しておき、  
前記第4工程において、前記参照データと、前記第1工程、第2工程及び第3工程を経て得られた前記石油組成物に関する3領域の面積の比率とを対比することにより、前記石油組成物中に存在する前記4成分に関する質量比を算出する、請求項1又は2に記載の石油組成物の成分分析方法。
- [請求項4] 前記参照データにおける前記4成分に関する質量比を、カラムクロマトグラフィ法又は高速液体クロマトグラフィ法により測定して求める、請求項3に記載の石油組成物の成分分析方法。

[請求項5] 前記参照データを、組成の異なる複数種の参照組成物に関する、前記4成分に関する質量比と、前記3領域の面積比との間の近似式として算出しておき、

前記第4工程において、前記石油組成物に関する前記3領域の面積の比率を前記近似式に代入することにより、前記石油組成物中に存在する前記4成分に関する質量比を算出する、請求項3又は4に記載の石油組成物の成分分析方法。

[請求項6] 前記第3工程は、前記溶液を滴下ポイントを中心とする円状の領域A、前記領域Aの外側に存在する環状の領域B、及び前記領域Bの外側に存在する環状の領域Cの合計3領域に区画し、

前記領域Aをアスファルテン分の存在する領域とし、前記領域A及び領域Bを芳香族分及びレジン分の存在する領域とし、前記領域Cを飽和分の存在する領域として、前記アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出する、請求項1～5のいずれか1項に記載の石油組成物の成分分析方法。

[請求項7] 前記第3工程は、前記溶液を滴下ポイントを中心とする円状の領域A、前記領域Aの外側に存在する環状の領域B、及び前記領域Bの外側に存在する環状の領域Cの合計3領域の他に、前記領域B及び領域Cの2領域の範囲間にこれら2領域よりも明度の低い環状の領域Dが存在するか否かを確認する確認工程を有し、

前記確認工程において前記領域Dが存在しない場合には、前記第3工程において、前記領域Aをアスファルテン分の存在する領域とし、前記領域A及び領域Bを芳香族分及びレジン分の存在する領域とし、前記領域Cを飽和分の存在する領域として、前記アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出し、

前記確認工程において前記領域Dが存在する場合には、前記第3工

程において、前記領域 A 及び領域 D をアスファルテン分の存在する領域とし、前記領域 A、領域 B 及び領域 D を芳香族分及びレジン分の存在する領域とし、前記領域 C を飽和分の存在する領域として、前記アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の石油組成物の成分分析方法。

[請求項 8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載された石油組成物の成分分析方法に用いられる装置であって、

石油組成物とパラフィン系溶媒とを混合してなる溶液を滴下する滴下装置、

前記滴下装置の下方に配置された薄層クロマトグラフ、

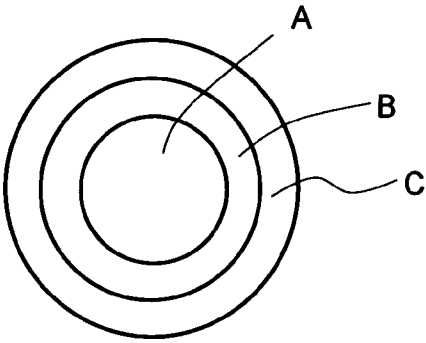
前記薄層クロマトグラフの表面を撮像する撮像装置、

前記撮像装置で撮像された画像に基づいて、前記溶液が付着した前記薄層クロマトグラフの色を解析することにより、アスファルテン分の存在する領域の面積、芳香族分及びレジン分の存在する領域の面積、及び飽和分の存在する領域の面積を算出する画像解析装置、及び、

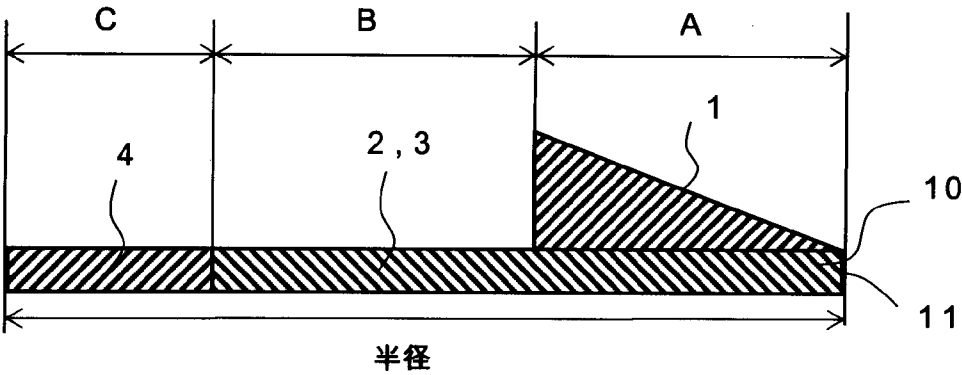
前記画像解析装置で算出される面積の比率に基づいて、前記石油組成物中に存在する飽和分、芳香族分、レジン分及びアスファルテン分の 4 成分に関する質量比を算出する演算装置、  
を有する、石油組成物の成分分析装置。

[請求項 9] 前記演算装置は、組成の異なる複数種の参照組成物に関して、前記 4 成分に関する質量比と前記第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程を経て算出した前記 3 領域の面積比との相関関係を示す参照データを記憶している記憶部を有する、請求項 8 に記載の石油組成物の成分分析装置。

[図1]



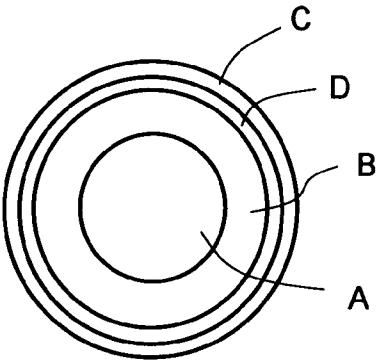
[図2]



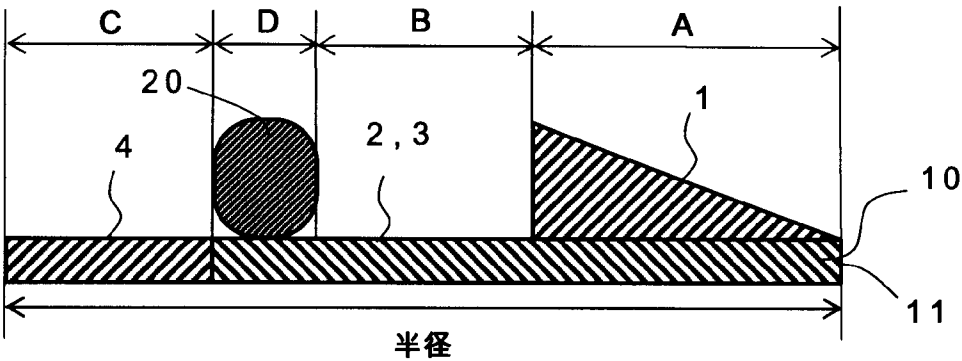
[図3]

| SARA成分     | 各成分を表す領域  |  |
|------------|-----------|--|
| Saturate   | 領域C       |  |
| Aromatics  | 領域A + 領域B |  |
| Resin      | 領域A + 領域B |  |
| Asphaltene | 領域A       |  |

[図4]



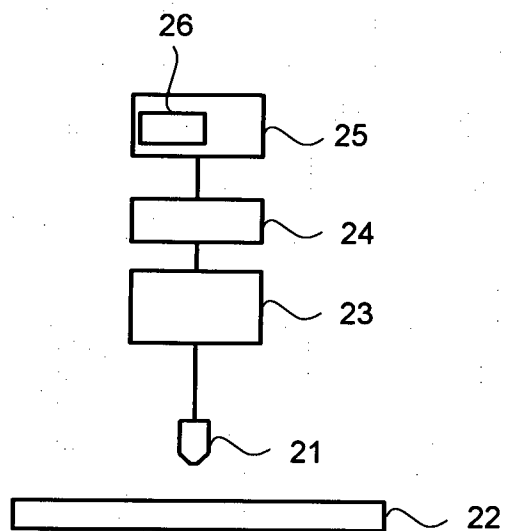
[図5]



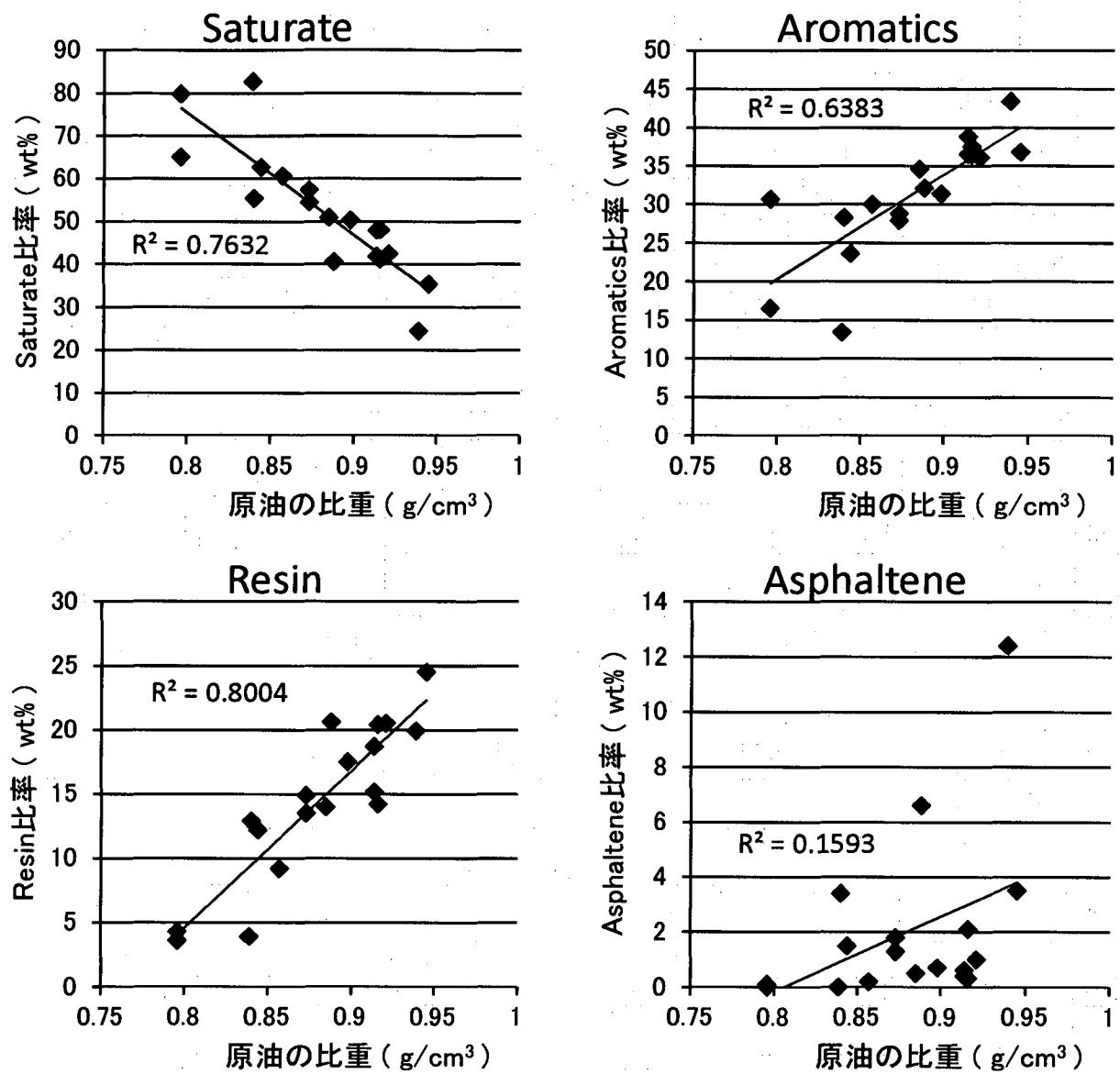
[図6]

| SARA成分     | 各成分を表す領域        |  |
|------------|-----------------|--|
| Saturate   | 領域C             |  |
| Aromatics  | 領域A + 領域B + 領域D |  |
| Resin      | 領域A + 領域B + 領域D |  |
| Asphaltene | 領域A + 領域D       |  |

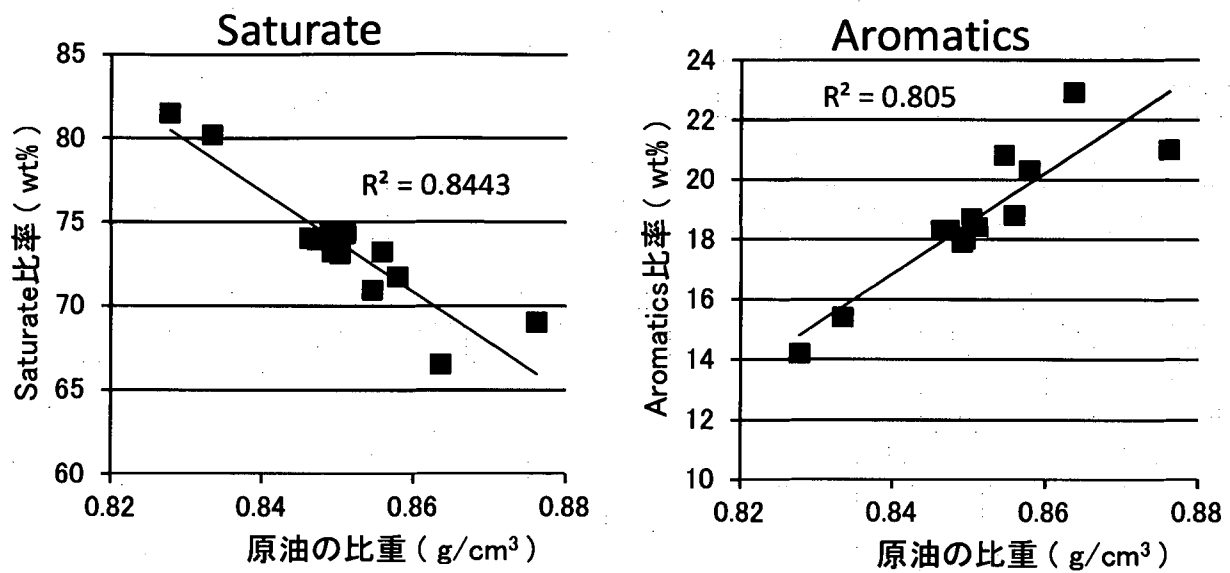
[図 7]



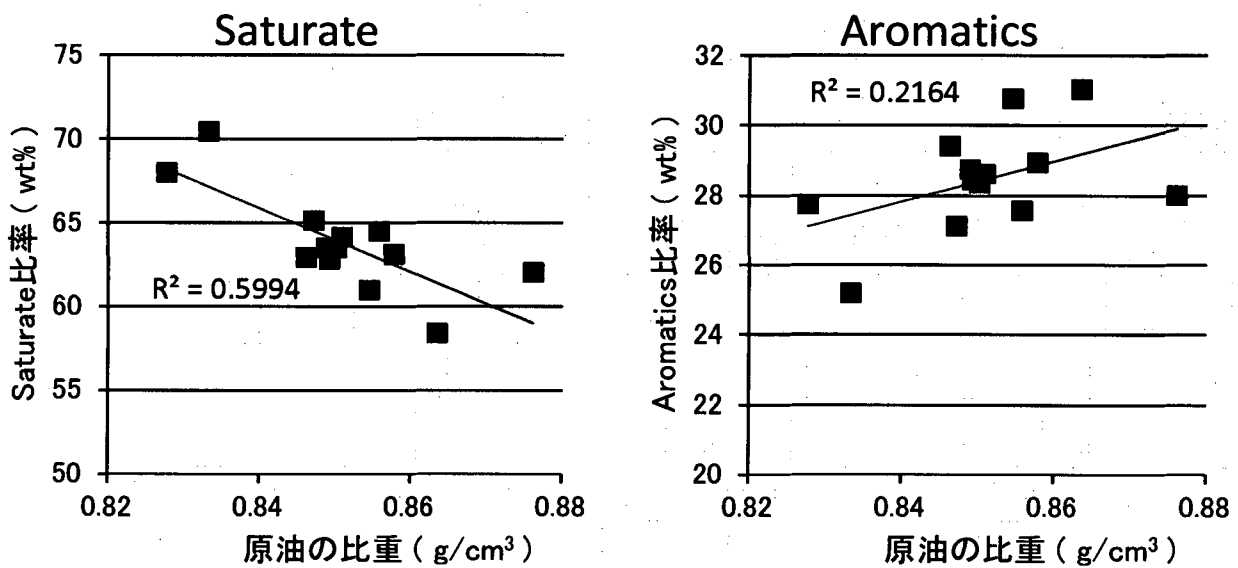
[図 8]



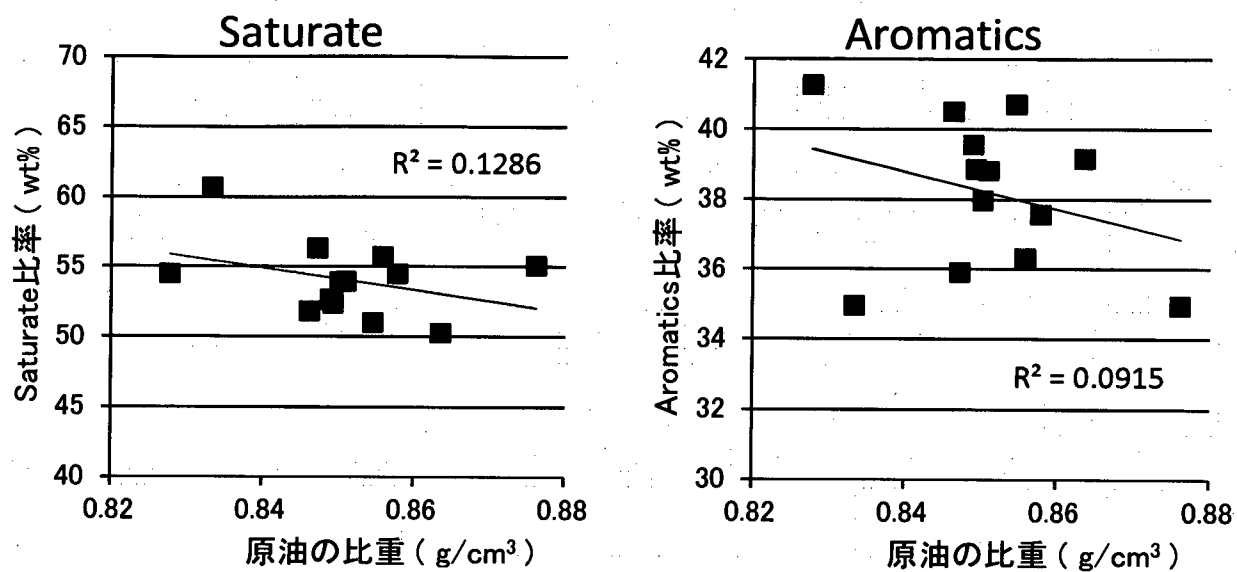
[図 9]



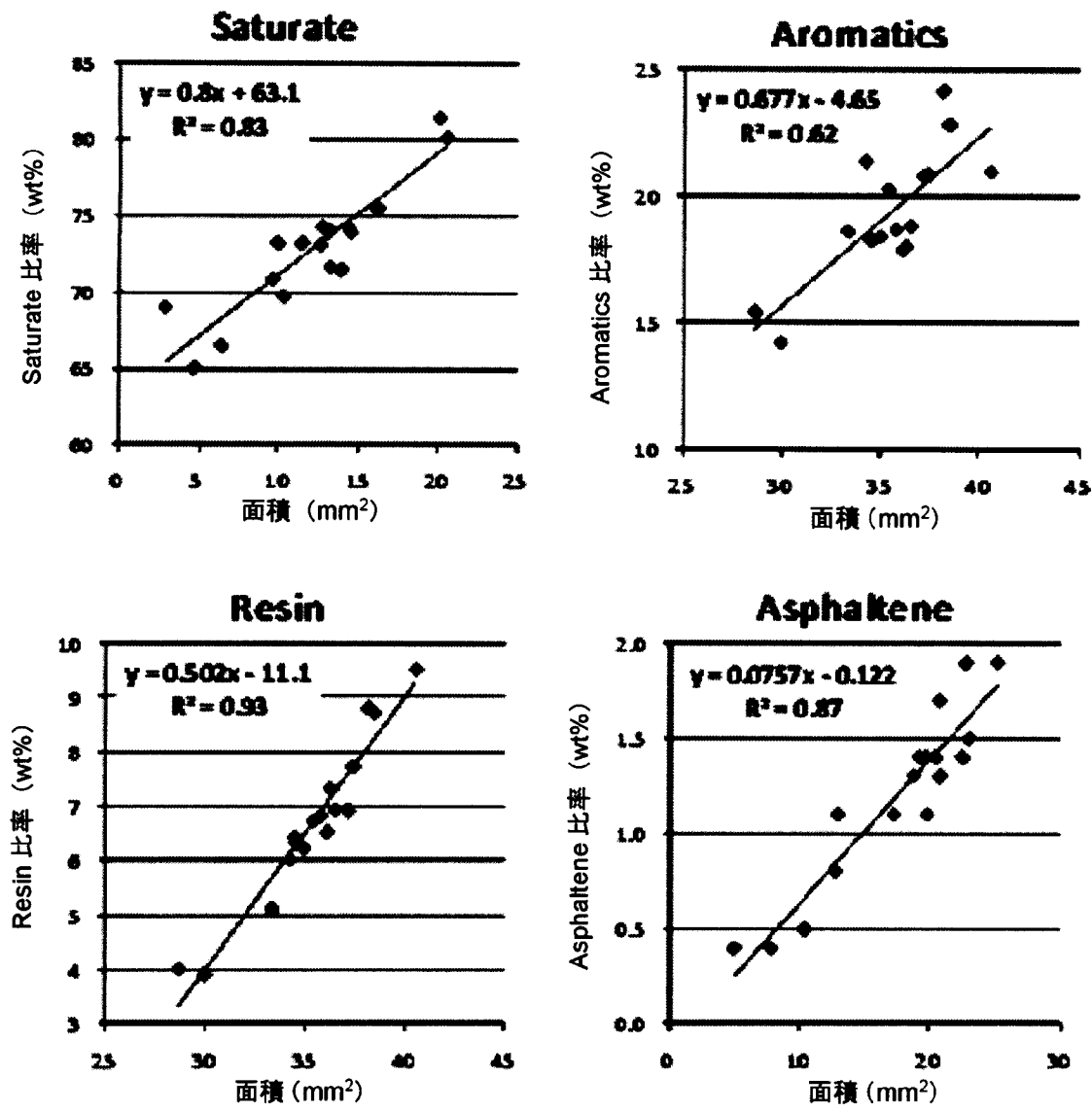
[図 10]



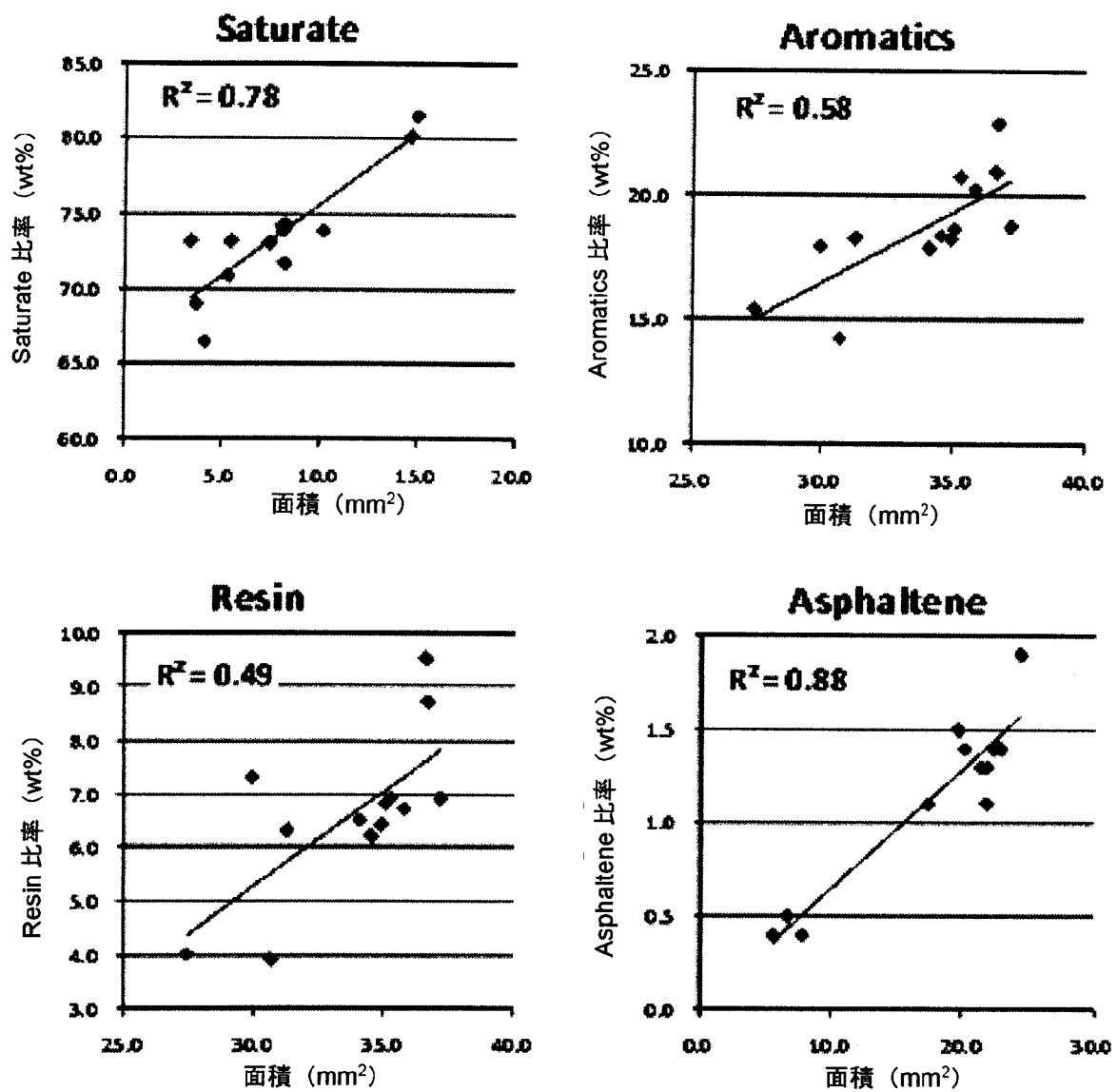
[図 11]



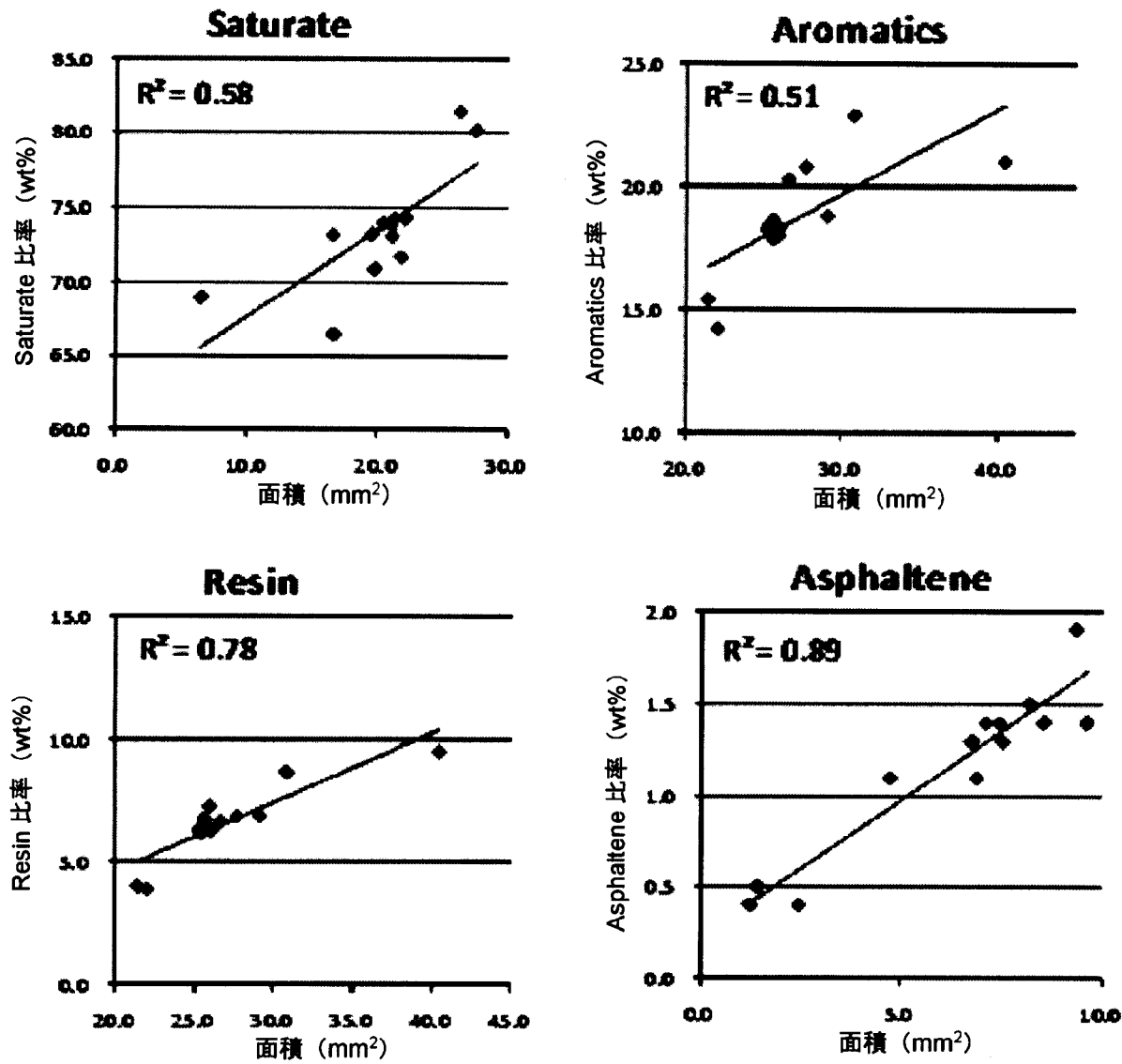
[図12]



[図13]



[図14]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060922

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/90(2006.01)i, C10G99/00(2006.01)i, G01N30/95(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N30/90, C10G99/00, G01N30/95

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | Miguel Orea, Margarita Alberdi, Armando Ruggiero, and Silvia Colaiocco, ALTERNATIVE CALIBRATION AND STANDARDIZATION PROCEDURE OF IATROSCAN TLC-FID FOR SARA HYDROCARBON CLASS QUANTIFICATION: APPLICATION TO TAR-MAT ZONE IDENTIFICATION., Fuel Chemistry Division Preprints 2002, 2002, 47(2), P652-P655 | 1-9                   |
| A         | JP 64-35364 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 06 February 1989 (06.02.1989), & US 4751187 A & EP 241607 A2                                                                                                                                                                                                 | 1-9                   |
| A         | JP 63-184055 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 29 July 1988 (29.07.1988), & US 4781892 A & US 4751187 A & EP 261960 A2                                                                                                                                                                                     | 1-9                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 July 2015 (01.07.15)

Date of mailing of the international search report  
14 July 2015 (14.07.15)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. G01N30/90(2006.01)i, C10G99/00(2006.01)i, G01N30/95(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. G01N30/90, C10G99/00, G01N30/95                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案公報</div> <div>1 9 2 2－1 9 9 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国公開実用新案公報</div> <div>1 9 7 1－2 0 1 5 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案登録公報</div> <div>1 9 9 6－2 0 1 5 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国登録実用新案公報</div> <div>1 9 9 4－2 0 1 5 年</div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                                         | 関連する<br>請求項の番号                                                      |             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Miguel Orea, Margarita Alberdi, Armando Ruggiero, and Silvia Colaiocco, ALTERNATIVE CALIBRATION AND STANDARDIZATION PROCEDURE OF IATROSCAN TLC-FID FOR SARA HYDROCARBON CLASS QUANTIFICATION: APPLICATION TO TAR-MAT ZONE IDENTIFICATION., Fuel Chemistry Division Preprints 2002, 2002, 47(2), P652-P655 | 1-9                                                                 |             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | JP 64-35364 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 1989.02.06, & US 4751187 A & EP 241607 A2                                                                                                                                                                                                                              | 1-9                                                                 |             |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                     |             |
| 国際調査を完了した日<br>0 1 . 0 7 . 2 0 1 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 国際調査報告の発送日<br>1 4 . 0 7 . 2 0 1 5                                   |             |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>福田 裕司<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2 | 2 J 5 7 0 5 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                   |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                 | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 63-184055 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 1988. 07. 29,<br>& US 4781892 A & US 4751187 A & EP 261960 A2 | 1-9            |