

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/00

C08F 4/64



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016894.4

[43] 公开日 2005 年 12 月 28 日

[11] 公开号 CN 1712419A

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200510016894.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 张所波 齐长河

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

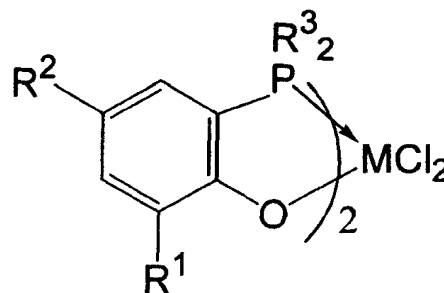
代理人 宋天平

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 一类第四族烯烃聚合催化剂前体及制备方法

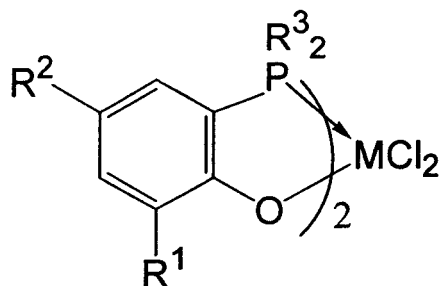
[57] 摘要

本发明公开了一类高效烯烃聚合催化剂前体，具有如右式结构，式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  为氢，烷基，环烷基，芳烷基，芳基，烷基取代的芳基，M 为钛或锆。分别在甲基铝氧烷，改性甲基铝氧烷，三异丁基铝/四(五氟苯基)硼化三苯甲烷的助催化下，本发明的催化剂可用于高效催化乙烯、乙烯/1-己烯、乙烯/降冰片烯聚合。



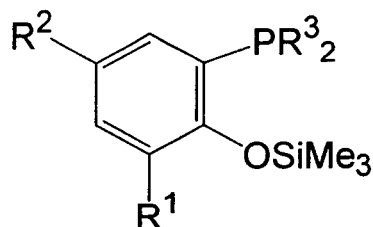
ISSN 1008-4274

1. 一类第四族烯烃聚合催化剂前体，具有如下结构：



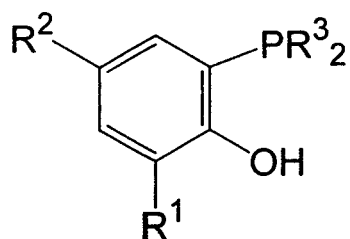
其中的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  为氢，烷基，环烷基，芳烷基，芳基，烷基取代的芳基， $M$  为钛或锆。

2. 如权利要求 1 的第四族烯烃聚合催化剂前体的制备方法，其特征在于：(1) 在无水无氧条件下，在乙醚溶液中进行下式所示的取代膦酚化合物



与四氯化钛反应，直接得到权利要求 1 所示的钛催化剂前体，其中的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  为氢，烷基，环烷基，芳烷基，芳基，烷基取代的芳基。

(2) 在无水无氧条件下，在乙醚溶液中进行下式所示的取代膦酚化合物



与正丁基锂的去质子化反应，然后与四氯化钛或四氯化锆反应，得到权利要求 1 所示的催化剂前体，其中的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  为氢，烷基，环烷基，芳烷基，芳基，烷基取代的芳基。

3. 权利要求 1 的催化剂前体，用于合成聚乙烯、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/降冰片烯共聚物的方法，其中包括使用助催化剂和权利要求 1 中的催化剂前体。

4. 权利要求 3 中的助催化剂为甲基铝氧烷，改性甲基铝氧烷，三异丁基铝/四（五氟苯基）硼化三苯甲烷。

## 一类第四族烯烃聚合催化剂前体及制备方法

### 技术领域

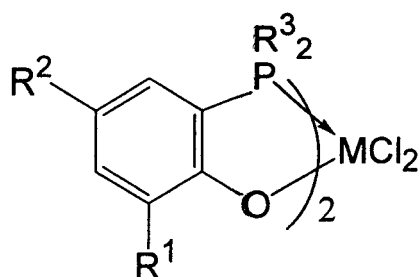
本发明涉及一类烯烃聚合催化剂前体其制备方法及在乙烯、乙烯/1-己烯、乙烯/降冰片烯聚合中的应用。

### 背景技术

聚烯烃作为最重要的合成材料之一，极大的改善并丰富了人类的日常生活。其中乙烯及其与 $\alpha$ -烯烃的聚合物又是非常重要的品种，随着各种聚合物的广泛应用，人们对烯烃聚合催化剂的研究也在逐步深入。从上世纪 50 年代的 Ziegler-Natta 催化剂到 80 年代的茂金属催化剂，以及近十年来受到广为关注的非茂催化剂，都是世界范围内烯烃聚合催化剂研究的热点。最近日本的 Fujita 研究小组报道了一类水杨醛亚胺类第四副族烯烃聚合催化剂，这类催化剂表现出极高的乙烯、乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合活性，得到高分子量的聚烯烃，而且特定结构的催化剂能够进行烯烃的活性聚合。但是这类催化剂显示出较差的铝容忍性（研究表明，催化剂的亚胺部分会被三异丁基铝还原至胺而降低了催化活性）；而且催化剂对空气极为敏感，储存条件苛刻。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种高效、稳定的取代磷酚第四副族烯烃聚合催化剂的制备方法。该方法采用磷氧双齿有机配体，与四氯化钛或四氯化锆反应，得到如下式所示的目标催化剂前体：

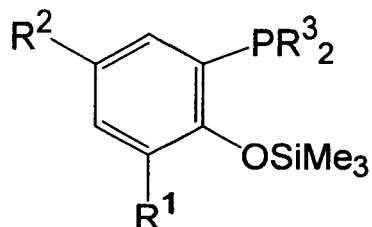


式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  为氢，烷基，环烷基，芳烷基，芳基，烷基取代的芳基，M

为钛或锆。

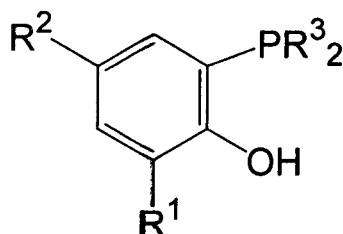
本发明第四族烯烃聚合催化剂前体的制备方法如下述：

(1) 在无水无氧条件下，在乙醚溶液中进行下式所示的取代膦酚化合物



与四氯化钛反应，直接得到权利要求 1 所示的钛催化剂前体。其中的 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 为氢，烷基，环烷基，芳烷基，芳基，烷基取代的芳基。

(2) 在无水无氧条件下，在乙醚溶液中进行下式所示的取代膦酚化合物



与正丁基锂的去质子化反应，然后与四氯化钛或四氯化锆反应，得到权利要求 1 所示的催化剂前体。其中的 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 为氢，烷基，环烷基，芳烷基，芳基，烷基取代的芳基。

由 (1) 和 (2) 制得的催化剂前体，用于合成聚乙烯、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/降冰片烯共聚物的方法，其中包括使用助催化剂，助催化剂为甲基铝氧烷，改性甲基铝氧烷，三异丁基铝/四（五氟苯基）硼化三苯甲烷。

本发明采用的“软”、“硬”结合的[P, O]双齿配体相对于“硬”、“硬”结合的[N, O]双齿配体来说，“软”的 P 给电子体与甲基铝氧烷或三异丁基铝中“硬”的铝的作用相对较弱，而且 P 的两个取代基可以提供更大的空间保护，因而增强了催化剂的稳定性和铝容忍性。在空气中久置而不变质失活。分别在甲基铝氧烷，改性甲基铝氧烷，三异丁基铝/四（五氟苯基）硼化三苯甲烷的助催化下，本发明的催化剂可用于高效催化乙烯、乙烯/1-己烯、乙烯/降冰片烯聚合。

## 具体实施方式

### 实施例 1

无水无氧、-78℃条件下，将溶于 20ml 无水乙醚的 1.5g (2-二苯基膦基) 苯基三甲基硅基醚 (4.28mmol)，缓慢加入 0.41g  $\text{TiCl}_4$  (2.14mmol) 的 20ml 的乙醚溶液，缓慢升至室温，反应 16 小时。减压除去溶剂，依次加入无水二氯甲烷 (10ml)、正己烷 (40ml)，-18℃进行重结晶。以正己烷 (10ml) 洗涤所得固体三次。减压干燥，得：双(2-二苯基膦基)酚氧基二氯化钛 1.05g，收率 73%。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm): 8.23–8.19 (m, 6H, Ar-H), 7.65–7.61 (m, 8H, Ar-H), 7.46–7.39 (m, 5H, Ar-H), 7.06–6.97 (m, 9H, Ar-H). 元素分析理论值  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ti}$ : C, 64.19; H, 4.16. 实测值: C, 64.25; H, 4.13%; EI-MS:  $m/z=673[\text{M}^+]$ 。

### 实施例 2

以 (2-二苯基膦基, 4, 6-二叔丁基) 苯基三甲基硅基醚代替实施例 1 中的 (2-二苯基膦基) 苯基三甲基硅基醚，其它同实施例 1。得：双(2-二苯基膦基, 4, 6-二叔丁基) 酚氧基二氯化钛 1.37g，收率 85%。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm): 8.27–8.22 (m, 3H, Ar-H), 7.85–7.80 (m, 7H, Ar-H), 7.14–6.95 (m, 14H, Ar-H), 1.88 (s, 9H, t-Bu), 1.78 (s, 9H, t-Bu), 1.30 (s, 9H, t-Bu), 1.17 (s, 9H, t-Bu). 元素分析理论值  $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ti}$ : C, 69.56; H, 6.69. 实测值: C, 69.37; H, 6.73%; EI-MS:  $m/z=862[\text{M}^+-\text{Cl}]$ 。

### 实施例 3

无水无氧、-78℃条件下，将浓度为 1.6M 的正丁基锂 (己烷溶液) 2.8ml，缓慢滴入 1.25g (4.48mmol) (2-二苯基膦基) 苯酚的 20ml 四氢呋喃溶液，室温反应 3 小时；-78℃下，将上述反应物以钢管转入 0.42g (2.24mmol)  $\text{TiCl}_4$  的 20ml 乙醚溶液，室温反应 16 小时。减压除去溶剂，加入 40ml 二氯甲烷，搅拌 20 分钟；过滤除去固体氯化锂，收集滤液，减压浓缩至约 10ml，加入正己烷 40ml，-18℃进行重结晶。以正己烷 (10ml) 洗涤所得固体三次。减压干燥，得：双(2-二苯基膦基)酚氧基二氯化钛 1.2g，收率 81%。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm): 8.23–8.19 (m, 6H, Ar-H), 7.65–7.61 (m, 8H, Ar-H), 7.46–7.39 (m, 5H, Ar-H), 7.06–6.97 (m, 9H, Ar-H). 元素分析理论值  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ti}$ : C, 64.19; H, 4.16. 实测值: C, 64.25; H, 4.13%; EI-MS:  $m/z=673[\text{M}^+]$ 。

#### 实施例 4

以(2-二苯基膦基, 4, 6-二叔丁基)苯酚代替实施例 3 中的(2-二苯基膦基)苯酚, 其余操作同实施例 3。得: 双(2-二苯基膦基, 4, 6-二叔丁基)酚氧基二氯化钛 1.70g, 收率 90%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm): 8.27-8.22 (m, 3H, Ar-H), 7.85-7.80 (m, 7H, Ar-H), 7.14-6.95 (m, 14H, Ar-H), 1.88 (s, 9H, t-Bu), 1.78 (s, 9H, t-Bu), 1.30 (s, 9H, t-Bu), 1.17 (s, 9H, t-Bu)。元素分析理论值 C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ti: C, 69.56; H, 6.69。实测值: C, 69.37; H, 6.73%; EI-MS: m/z=862[M<sup>+</sup>-Cl]。

#### 实施例 5

以四氯化锆的四氢呋喃溶液代替实施例 3 中的四氯化钛的乙醚溶液, 其余操作同实施例 3。得: 双(2-二苯基膦基)酚氧基二氯化锆 1.43g, 收率 83%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm): 8.38-8.29 (m, 8H, Ar-H), 7.83-7.65 (m, 5H, Ar-H), 7.49-7.7.42 (m, 5H, Ar-H), 7.02-6.87 (m, 10H, Ar-H)。元素分析理论值 C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Zr: C, 60.34; H, 3.91。实测值: C, 60.42; H, 3.85%; EI-MS: m/z=716[M<sup>+</sup>]。

#### 实施例 6

以(2-二苯基膦基, 4, 6-二叔丁基)苯酚代替实施例 5 中的(2-二苯基膦基)苯酚, 其余操作同实施例 5。得: 双(2-二苯基膦基, 4, 6-二叔丁基)酚氧基二氯化锆 1.82g, 收率 87%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm): 8.49-8.35 (m, 2H, Ar-H), 8.19-8.13 (m, 5H, Ar-H), 7.46-7.39 (m, 6H, Ar-H), 7.08-6.87 (m, 11H, Ar-H), 1.93 (s, 9H, t-Bu), 1.77 (s, 9H, t-Bu), 1.35 (s, 9H, t-Bu), 1.20 (s, 9H, t-Bu)。元素分析理论值 C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Zr: C, 66.38; H, 6.38。实测值: C, 66.41; H, 6.35%; EI-MS: m/z=940[M<sup>+</sup>]。

#### 实施例 7

乙烯气氛、机械搅拌下, 在 100ml 聚合瓶中, 依次加入: 无水甲苯 50ml; 浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 4.6ml; 实施例 1 制备的配合物的甲苯溶液(2.3 μ mol/ml)2ml。20°C 常压聚合 15 分钟, 把反应液倾入 200ml 2% 的盐酸乙醇溶液中; 过滤; 分别用乙醇、水洗涤三次; 50°C 减压干燥 24 小时, 得聚合物 0.073g, 催化效率: 6.35×10<sup>4</sup>g/mol<sub>Ti</sub>h。

### 实施例 8

乙烯气氛、机械搅拌下，在 100ml 聚合瓶中，依次加入：无水甲苯 50ml；浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 3.2ml；实施例 2 制备的配合物的甲苯溶液 ( $0.8 \mu\text{mol/ml}$ ) 4ml。20°C 常压聚合 5 分钟。把反应液倾入 200ml 2% 的盐酸乙醇溶液中；过滤；分别用乙醇、水洗涤三次；50°C 减压干燥 24 小时。得聚合物 0.107g，催化效率： $4.01 \times 10^5 \text{g/mol}_{\text{Ti}} \text{h}$ 。

### 实施例 9

以浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 1.6ml 代替实施例 8 中的 MMAO，其它同实施例 8。得聚合物 0.082g，催化效率： $3.08 \times 10^5 \text{g/mol}_{\text{Ti}} \text{h}$ 。

### 实施例 10

以浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 4.8ml 代替实施例 8 中的 MMAO，其它同实施例 8。得聚合物 0.119g，催化效率： $4.46 \times 10^5 \text{g/mol}_{\text{Ti}} \text{h}$ 。

### 实施例 11

聚合反应在 50°C 进行，其它同实施例 8。得聚合物 0.223g，催化效率： $8.36 \times 10^5 \text{g/mol}_{\text{Ti}} \text{h}$ 。

### 实施例 12

聚合反应在 70°C 进行，其它同实施例 8。得聚合物 0.135g，催化效率： $5.06 \times 10^5 \text{g/mol}_{\text{Ti}} \text{h}$ 。

### 实施例 13

乙烯气氛、机械搅拌下，在 100ml 聚合瓶中，依次加入：无水甲苯 50ml；浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 4.2ml；实施例 6 所制备配合物的甲苯溶液 ( $0.1 \mu\text{mol/ml}$ ) 4ml。15°C 常压聚合 3 分钟。把反应液倾入 200ml 2% 的盐酸乙醇溶液中；过滤；分别用乙醇、水洗涤三次；50°C 减压干燥 24 小时。得聚合物 0.669g，催化效率： $3.345 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \text{h}$ 。

### 实施例 14

聚合反应在 50°C 进行，其它同实施例 13。得聚合物 0.844g，催化效率： $4.22 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \text{h}$ 。

### 实施例 15

聚合反应在 70°C 进行，其它同实施例 13。得聚合物 0.651g，催化效率：

$3.255 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 16

乙烯气氛、机械搅拌下，在 100ml 聚合瓶中，依次加入：无水甲苯 15ml；1-己烯 5ml；浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 3.6ml；实施例 2 制备的配合物的甲苯溶液 ( $1.2 \mu \text{mol/ml}$ ) 3ml。20°C 常压聚合 15 分钟。把反应液倾入 200ml 2% 的盐酸乙醇溶液中；过滤；分别用乙醇、水洗涤三次；50°C 减压干燥 24 小时。得共聚物 0.0975g，催化效率： $1.08 \times 10^5 \text{g/mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 17

以 17 ml 甲苯、3 ml 1-己烯代替实施例 16 中的甲苯和己烯，其它同实施例 16。得共聚物 0.0993g，催化效率： $1.10 \times 10^5 \text{g/mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 18

乙烯气氛、机械搅拌下，在 100ml 聚合瓶中，依次加入：无水甲苯 15ml；1-己烯 5ml；浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 5.48ml；实施例 6 制备的配合物的甲苯溶液 ( $0.1 \mu \text{mol/ml}$ ) 4ml。15°C 常压聚合 3 分钟。把反应液倾入 200ml 2% 的盐酸乙醇溶液中；过滤；分别用乙醇、水洗涤三次；50°C 减压干燥 24 小时。得共聚物 1.033g，催化效率： $5.165 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 19

以 18ml 甲苯、2ml 1-己烯代替实施例 18 中的甲苯和己烯，其它同实施例 18。得共聚物 0.993，催化效率： $4.965 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 20

以 19ml 甲苯、1ml 1-己烯代替实施例 18 中的甲苯和己烯，其它同实施例 18。得共聚物 0.903g，催化效率： $4.515 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 21

以 19.5ml 甲苯、0.5ml 1-己烯代替实施例 18 中的甲苯和己烯，其它同实施例 18。得共聚物 0.615g，催化效率： $3.075 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 22

聚合反应温度为 50°C，其它同实施例 19。得共聚物 0.927g，催化效率： $4.635 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 23



聚合反应温度为 0°C, 其它同实施例 19。得共聚物 0.414g, 催化效率:  $2.07 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 24

乙烯气氛、机械搅拌下, 在 100ml 聚合瓶中, 依次加入: 无水甲苯 50ml; 三异丁基铝的甲苯溶液 ( $120 \mu \text{mol/ml}$ ) 2.83ml; 实施例 6 所制备配合物的甲苯溶液 ( $1.7 \mu \text{mol/ml}$ ) 2ml; 四(五氟苯基)硼化三苯甲烷的甲苯溶液 ( $2 \mu \text{mol/ml}$ ) 3.4ml; 20°C 常压聚合 1 分钟。把反应液倾入 200ml 2%的盐酸乙醇溶液中; 过滤; 分别用乙醇、水洗涤三次; 50°C 减压干燥 24 小时。得聚合物 0.643g, 催化效率:  $1.14 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 25

以三异丁基铝的甲苯溶液 ( $120 \mu \text{mol/ml}$ ) 5.66ml 代替实施例 24 中的三异丁基铝的甲苯溶液, 其它同实施例 24。得聚合物 0.627g, 催化效率:  $1.11 \times 10^7 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 26

以三异丁基铝的甲苯溶液 ( $120 \mu \text{mol/ml}$ ) 4.24ml 代替实施例 24 中的三异丁基铝的甲苯溶液, 其它同实施例 24。得聚合物 0.469g, 催化效率:  $8.28 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 27

以四(五氟苯基)硼化三苯甲烷的甲苯溶液 ( $2 \mu \text{mol/ml}$ ) 1.7ml 代替实施例 24 中的四(五氟苯基)硼化三苯甲烷的甲苯溶液, 其它同实施例 24。得聚合物 0.423g, 催化效率:  $7.46 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 28

以四(五氟苯基)硼化三苯甲烷的甲苯溶液 ( $2 \mu \text{mol/ml}$ ) 1.7ml 代替实施例 25 中的四(五氟苯基)硼化三苯甲烷的甲苯溶液, 其它同实施例 25。得聚合物 0.453g, 催化效率:  $7.99 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 29

以 19ml 甲苯、1ml 1-己烯代替实施例 24 中的甲苯; 聚合时间为 2 分钟; 其它同实施例 24。得聚合物 1.066g, 催化效率:  $9.41 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 30

以 19.5ml 甲苯、0.5ml 1-己烯代替实施例 24 中的甲苯；聚合时间为 2 分钟；其它同实施例 24。得聚合物 0.9573g，催化效率： $8.45 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 31

以 19ml 甲苯、1ml 浓度为 0.5g/ml 的降冰片烯的甲苯溶液代替实施例 24 中的甲苯；聚合时间为 10 分钟；其它同实施例 24。得聚合物 1.152g，催化效率： $2.03 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 32

乙烯气氛、机械搅拌下，在 100ml 聚合瓶中，依次加入：无水甲苯 19ml；浓度为 0.5g/ml 的降冰片烯的甲苯溶液 1ml；浓度为 2M 的改性甲基铝氧烷（MMAO）3.4ml；实施例 6 所制备配合物的甲苯溶液（ $1.7 \mu \text{mol/ml}$ ）2ml，20°C 常压聚合 6 分钟，把反应液倾入 200ml 2% 的盐酸乙醇溶液中；过滤；分别用乙醇、水洗涤三次；50°C 减压干燥 24 小时。得聚合物 1.601g，催化效率： $4.71 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 33

以 18ml 甲苯、2ml 浓度为 0.5g/ml 的降冰片烯的甲苯溶液代替实施例 32 中的甲苯和降冰片烯的甲苯溶液；其它同实施例 32。得聚合物 0.331g，催化效率： $0.97 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 34

以 17ml 甲苯、3ml 浓度为 0.5g/ml 的降冰片烯的甲苯溶液代替实施例 32 中的甲苯和降冰片烯的甲苯溶液；其它同实施例 32。得聚合物 0.253g，催化效率： $0.74 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。

#### 实施例 35

聚合时间为 9 分钟，其它同实施例 32。得聚合物 2.188g，催化效率： $4.29 \times 10^6 \text{g/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$ 。