文章编号：1001-3555(2012)03-0233-06

$CuO\text{-}Bi_2O_3/SiO_2\text{-}MgO$ 催化剂的制备及炔化性能

郑　艳[1]，孙自瑾[2]，王永钊[1]，李海涛[1]，王韶安[1]，罗　敏[1]，赵吉龙[2]，赵永祥[1*]
(1. 山西大学 化学化工学院 精细化学品教育部工程研究中心，山西 太原 030006；
2. 山西三维集团股份有限公司，山西 洪洞 041603)

摘　要： 采用浸渍法、沉积-沉淀法、共沉淀法制备了 $CuO\text{-}Bi_2O_3/SiO_2\text{-}MgO$ 催化剂，利用低温 N_2 物理吸-脱附、透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、H_2 程序升温还原(H_2-TPR)、傅里叶红外(FT-IR)等技术对其进行了表征，并考察了催化剂在甲醛乙炔化合成 1，4-丁炔二醇反应中的催化性能. 结果表明，制备方法对催化剂中活性组分分散度及还原性能有较大影响，进而在甲醛乙炔化合成 1，4-丁炔二醇反应中表现出不同的催化活性. 采用共沉淀法制备的催化剂中活性物种 CuO 具有高的分散度与较好的还原能力，经活化后可生成数量较多的炔铜配合物活性中心，表现出最佳的炔化反应活性与丁炔二醇选择性.

关　键　词： 乙炔化；铜铋催化剂；SiO_2-MgO 复合物；1,4-丁炔二醇
中图分类号： O643.3　　**文献标识码：** A

1,4-丁二醇(BDO)是一种用途广泛的基本有机原料，其向后延伸可以得到四氢呋喃(THF)、γ-丁内酯(GBL)、聚四亚甲基乙二醇醚(PTMEG)、聚氨酯(PU)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等高附加值化学品[1]. 近年来，随着 BDO 下游行业的发展，BDO 的需求量逐年增加，到 2011 年已达到每年 1 500 000 t. 在合成 BDO 生产方法中，Reppe 法[2]是目前使用最多的工艺. 该工艺以乙炔和甲醛为原料，首先在铜铋催化下合成 1,4-丁炔二醇(BD)；1,4-丁炔二醇经加氢得到 BDO. 作为生产 BDO 及下游产业链的源头反应，甲醛乙炔化合成 BD 成为整个产业链的关键步骤. 虽然我国通过引进技术掌握了 BD 的生产工艺，然而，工艺中的核心技术催化剂仍依赖进口，这种局面成为制约 BDO 及下游产业链发展的瓶颈. 开发具有自主知识产权的铜铋催化剂，成为国内产业界与学术界极大关注的研究课题.

由于催化剂制备技术保密的特殊性，有关炔醛化催化剂的研究多以专利形式报道，早期专利[3-5]中多用浸渍法制备负载型铜铋催化剂，所用的载体包括硅藻土、硅胶、活性炭、过渡态或水合 Al_2O_3 及 SiO_2-MgO 复合物等. Codignola 等[6]报道了以离子交换法将铜和载体分子筛或合成沸石以化学键结合制备的催化剂. BASF 公司[7]制备了一种以 $Cu_mMg_{6-m}Al_2CO_3(OH)_{16}$ 为前驱物的催化剂. Du Pont 公司[8,9]在其专利中公开了以共沉淀法制备的孔雀石及含 Bi 孔雀石催化剂. 近年来，国内研究者也在炔化催化剂方面也开展了一些研究工作. 先后报道了 AF-16、SiO_2-MgO-Al_2O_3 为载体的负载铜铋催化剂，采用共沉淀法制备的 CuO/Bi_2O_3 粉体催化剂以及人工合成孔雀石催化剂等[10-15]，这些研究大多集中在对炔醛反应工艺的优化. 催化剂制备方法对催化剂结构、织构、活性组分存在状态及催化炔化反应性能影响的研究还缺乏系统研究.

我们分别采用等体积浸渍法、沉积沉淀法以及共沉淀法制备了 $CuO\text{-}Bi_2O_3/SiO_2\text{-}MgO$ 催化剂，系统研究了 3 种制备方法对催化剂结构、织构的影响，以及催化剂结构对其催化活性的影响，为开发高活性甲醛乙炔化催化剂提供理论依据.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

SiO_2-MgO 复合物载体的制备，取一定浓度硝酸镁的水溶液与正硅酸乙酯的乙醇溶液混合，在其中加入适量的水和醋酸，混合均匀后进行超临界干燥，再经 400 ℃焙烧 3 h，得到 SiO_2-MgO 复合物.

收稿日期： 2012-03-08；**修回日期：** 2012-04-20.
基金项目： 国家自然科学基金(21073114).
作者简介： 郑艳，女，1986 年生，硕士研究生.
* 通讯联系人，E-mail：yxzhao@sxu.edu.cn.

浸渍法制备催化剂，以上述 SiO_2-MgO 复合物为载体，以一定量硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)、硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)的水溶液为浸渍液，采用等体积浸渍法，经干燥、焙烧，制得 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂，标记为 IM.

沉积沉淀法制备催化剂，将上述 SiO_2-MgO 复合氧化物悬浮于一定量硝酸铜、硝酸铋的混合水溶液中 30 min，在 40 ℃水浴，机械搅拌条件下将 NaOH 溶液滴加到该混合溶液中，调节 pH 值至 10.0,停止搅拌，静置老化 3 h，将沉淀物用蒸馏水离心洗涤至中性，经干燥、焙烧，得到 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂，标记为 DP.

共沉淀法制备催化剂，配制一定浓度的硝酸铜，硝酸铋，硝酸镁的混合水溶液 100 mL，取所需量的正硅酸乙酯(TEOS)配成 100 mL 乙醇溶液，将两种溶液混合，机械搅拌均匀，然后用 NaOH 溶液做沉淀剂滴加到该混合溶液，调节 pH 值至 10.0 后采取与 DP 相同的处理方式，得 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂，标记为 CP.

上述催化剂负载量为 30% Cu 及 2% Bi，处理条件均为 120 ℃干燥 4 h，400 ℃焙烧 3 h，研磨成粉状备用，粒径 0.154 ~ 0.125 mm，即 120 ~ 150 μm.

1.2 催化剂的表征

低温 N_2 物理吸附-脱附测定在 Micromeritics ASAP 2020 型自动物理吸附仪上进行，样品先于 150 ℃下抽真空处理 5 h，在-196 ℃下进行 N_2 吸附. XRD 表征在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行，使用 Cu 靶，K_α 辐射，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 10° ~ 80°，扫描速率 0.1°/s. H_2-TPR 分析在自制程序升温装置上进行，将 30 mg(粒径 0.28 ~ 0.45 mm)催化剂置于反应管中，通入 5% H_2-95% N_2 混合气(流量 20 mL/min)，基线平稳后，以 10 ℃/min 速率升温至 700 ℃，采用 TCD 检测器检测耗氢量. FT-IR 表征采用德国 Bruker 公司 TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪进行，样品与溴化钾以 1∶100 比例混合研磨压片，然后在室温下进行 IR 测试，分辨率 4 cm^{-1}，扫描 16 次. TEM 表征在 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜上进行，加速电压 200 kV. 样品粉末用乙醇经超声波分散在铜网格中的碳支撑膜上.

1.3 催化剂的评价

炔醛化反应在 500 mL 的四口玻璃烧瓶中进行. 将研磨后的催化剂和甲醛溶液置于烧瓶中，调节 pH 约为 4.0，将烧瓶置于油浴中，搅拌，通入氮气排尽系统内的空气，然后升温至 90 ℃，恒温 0.5 h 后，将氮气切换为乙炔气体进行乙炔化反应. 1，4-丁炔二醇的定量分析采用 SP-6890 型气相色谱仪，1，4-丁二醇为内标，AT. OV-1701 毛细管柱(0.25 mm × 30 m)，FID 检测器，反应液中未转化的甲醛采用碘量法滴定.

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸脱附

表 1 给出了 SiO_2-MgO 复合物载体及 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的织构参数. SiO_2-MgO 复合物载体具有较大的比表面积，孔容及平均孔径，表现出气凝胶的典型特征. 与之相比，采用浸渍法与沉积-沉淀法负载 CuO-Bi_2O_3 后制备的 IM 与 DP 催化剂的比表面积、孔容及平均孔径均明显下降，这主要归因于负载活性组分过程中 SiO_2-MgO 气凝胶网络结构坍塌. 还可以看到，与 IM 催化剂相比，DP 催化剂具有较大的比表面积，较小的平均孔径，而采用共沉淀法制备的 CP 催化剂则表现出最高的比表面积，最小的平均孔径与孔容.

表 1 SiO_2-MgO 复合物载体及 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的织构参数

Table1 Textural parameters of SiO_2-MgO complex and CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO catalysts

Catalyst	A_{BET}(m^2/g)	D(nm)	V_l(cm^3/g)
SiO_2-MgO	830	31.2	6.48
IM	93	14.4	0.35
DP	184	8.6	0.40
CP	196	3.7	0.18

2.2 FT-IR 表征

图 1 所示为 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 FT-IR 谱. 可以看出，3 种催化剂的红外谱图相似，3 460 cm^{-1}、1 630 cm^{-1}处的吸收峰分别归属于 OH 基团的伸缩振动及弯曲振动吸收，464 cm^{-1}处的红外吸收归属于 – O – Si – O – 的弯曲振动[16]. 文献报道，Si – O – Si 的反对称伸缩振动吸收出现在 1 086 cm^{-1}处[17]，而 3 种催化剂在 1 010 cm^{-1}处出现明显的红外吸收，吸收峰的位移表明 3 种催化剂

中 Mg 进入了 Si－O－Si 的网络结构，同时，3 种催化剂在 660 cm^{-1}处出现 Si－O－Mg－OH 键的振动吸收峰，进一步证实了 Si－O－Mg 键的形成[18]. 活性组分 CuO 中 Cu－O 键的红外吸收峰一般出现在 575、500 和 460 cm^{-1}处[17]，但是由于 SiO_2-MgO 载体在 464 cm^{-1}处出现一宽化的吸收带，导致 Cu－O 键的红外吸收峰并不明显.

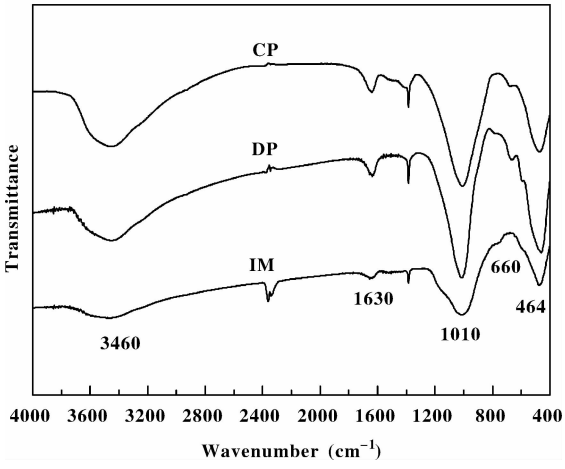


图 1 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 1 FT-IR spectra of CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO catalysts

2.3 XRD 表征

图 2 为 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 XRD 谱. 由图可见，IM、DP 催化剂中，在 2θ 为 35.5°、38.7°、48.7°、53.5°、58.3°、61.5°、66.2°、68.1°处出现 CuO 的特征衍射峰，峰形尖锐，表明活性组分 CuO 晶型较为完整，晶粒尺寸较大. 在强酸性条件下，Cu^{2+}与载体作用较弱，易使活性组分团聚成大颗粒的 Cu 物种[19]. IM、DP 催化剂的制备是在一个强酸性的体系中形成，可能导致催化剂中活性组分聚集. 而且对于高含量的铜催化剂，干燥、焙烧等制备过程也会促使 CuO 的晶粒聚集长大[20]. 而 CP 样品仅在 2θ 为 35.5°、38.7°处出现 CuO 的特征衍射峰，且峰形弥散，峰强度较小，表明催化剂中活性组分 CuO 晶型不完整，以非晶或微晶形式存在，具有高的分散度. 共沉淀法催化剂中，载体与活性组分均匀混合，有效阻隔了活性组分的聚集，使得活性组分更分散. 采用 CuO(111)晶面的半峰宽，根据 Scherrer 公式计算得到，CP、IM 和 DP 催化剂中 CuO 活性组分的晶粒尺寸分别为 10、22 和 21 nm.

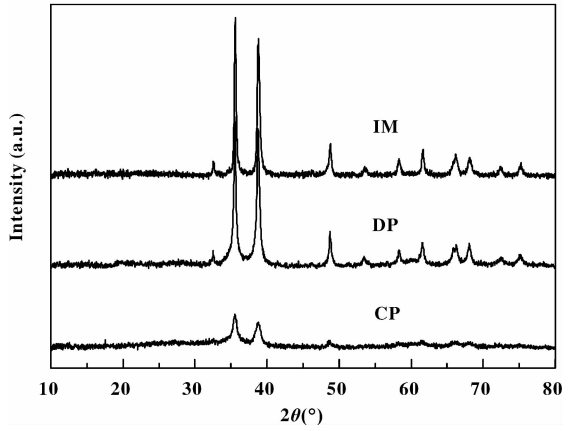


图 2 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO catalysts

2.4 TEM 表征

图 3 为 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 TEM 照片. 从图中可以看出，IM 催化剂与 DP 催化剂颗粒尺寸较大，且分布不均匀；而 CP 催化剂可以看到 CuO 物种嵌于载体基质中，颗粒尺寸较小，且分布均匀. 与 XRD 结果一致.

2.5 H_2-TPR 表征

图 4 为 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 H_2-TPR

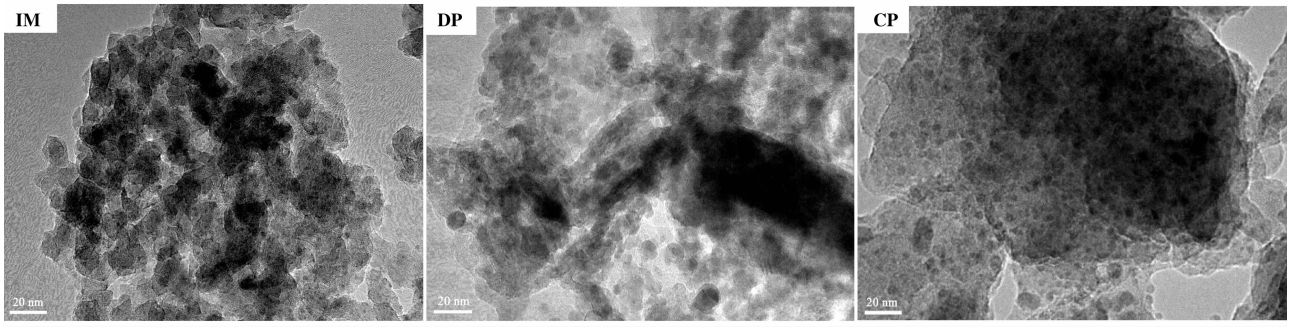


图 3 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO catalysts

谱. 从图中可以看出, 3 种方法制备的催化剂中 CuO 物种的还原峰顶温度均大于 300 ℃, 高于文献[21-23]报道的 Cu/SiO_2 体系中 CuO 物种的还原温度 230 ~ 280 ℃, 说明 MgO 的引入使得活性组分与载体间的相互作用增强. 这与 Tu 等[24]的研究结果一致. IM 催化剂的 H_2-TPR 耗氢峰出现在 280 ~ 480 ℃之间, 可以看到由峰顶温度 340 ℃的主还原峰及 300 与 390 ℃的两个肩峰组成, 表明 IM 催化剂中活性组分 CuO 存在形态较为复杂, 低温还原峰归属于与载体相互作用较弱, 易于被还原的 CuO 物种; 高温还原峰归属于与载体形成强相互作用的 CuO 物种. DP 催化剂主耗氢峰起止温度明显向低温区迁移, 出现在 200 ~ 380 ℃之间, 峰顶温度在 310 ℃, 同时在 380 ~ 480 ℃之间出现较小的还原耗氢峰, 表明 DP 催化剂中活性组分主要以易于还原的 CuO 物种形式存在, 同时存在少量难以还原的 CuO 物种. 与 IM 相比, DP 催化剂中难还原的 CuO 物种明显减少. 对于 CP 催化剂, 仅在 200 ~ 380 ℃之间观察到还原耗氢峰, 由彼此相连的两个峰顶温度分别为 300 与 330 ℃的还原峰组成, 表明 CP 催化剂中 CuO 物种以易于还原的物种形式存在. 总体来讲, 3 种催化剂的还原能力从大到小依次为: CP > DP > IM.

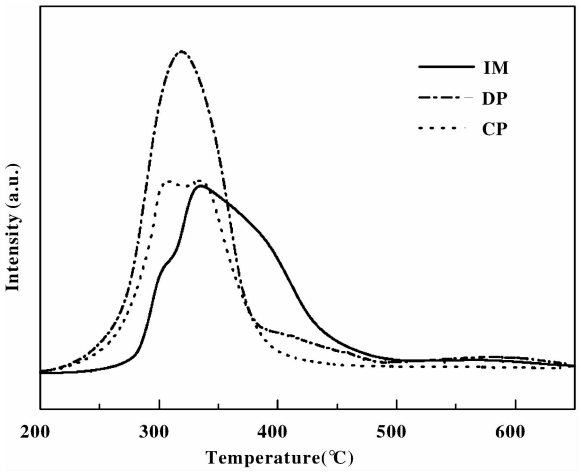


图 4 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂的 TPR 谱

Fig. 4 TPR profiles of CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO catalysts

2.6 催化活性评价

表 2 为不同方法制备的 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂在淤浆床炔醛化反应体系中的评价结果. 可以看出, 不同方法制备的催化剂活性、选择性差别很大. CP 催化剂具有最高的甲醛转化率、丁炔二醇选择性及收率, DP 催化剂次之, 而 IM 催化剂催化活性、选择性最差, 尤其是丁炔二醇收率, 明显低于 CP 及 DP 催化剂.

表 2 CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO 催化剂评价结果

Table 2 Evaluation results of CuO-Bi_2O_3/SiO_2-MgO catalysts

Catalyst	Conversion of formaldehyde(%)	Yield of butynediol(%)	Selectivity of butynediol(%)
IM	42.3	25.9	61.3
DP	65.9	55.3	83.9
CP	69.3	68.5	98.9

Reaction conditions: Reaction temperature, 90 ℃; Reaction time, 10 h; Catalyst amount, 5 g; Formaldehyde volume, 100 mL; Acetylene flow, 80 mL/min.

结合催化剂的表征结果可以看出, 采用共沉淀法制备的 CP 催化剂活性组分 CuO 易于还原, 推测在反应过程中可被 HCHO 有效还原成 Cu^+, Cu^+ 与 C_2H_2 可进一步反应生成炔铜配合物活性中心; 同时, CP 催化剂中 CuO 物种以高分散物种形式存在, 经活化后可形成大量炔铜配合物活性中心, 两方面的共同作用使得 CP 催化剂表现出最高的催化活性与选择性. DP 催化剂中 CuO 主要以易于还原的物种形式存在, 然而其晶粒尺寸较大, 相同负载量情况下经活化后其活性中心数要低于 CP 催化剂, 其催化活性与选择性稍低. 而对于 IM 催化剂, 晶粒尺寸与 DP 催化剂相当, 然而其 CuO 物种中难还原的物种较多, 表现出最低的甲醛转化率与丁炔二醇选择性. 因此, 在甲醛乙炔化合成 1, 4-丁炔二醇过程中, CuO 的还原难易直接影响催化剂的催化活性. 同时, 活性组分的分散程度关系到活化后催化剂活性比表面的大小, 是影响催化剂反应活性的另一个重要因素. 具有高分散、且与载体有适宜相互

作用的 CuO 物种能形成更多的活性位，从而使催化剂表现出良好的催化活性及选择性.

3 结　　论

对不同方法制备的 $CuO-Bi_2O_3/SiO_2$-MgO 催化剂的表征及评价发现，在甲醛乙炔化合成 1，4-丁炔二醇过程中，催化剂中 CuO 的还原性能及分散程度是影响催化剂催化活性的两个重要因素. 具有适宜还原能力的 CuO 物种可有效转化为活性前体 Cu^+，显著提高 Cu 物种的利用率；高度分散的 CuO 物种有利于活化后形成的炔铜络合物活性中心的暴露，为催化反应提供更多的活性中心，两方面的共同作用使催化剂表现出高的催化活性及选择性. 调控 CuO 的还原性能及分散度是获得优异性能炔化催化剂的关键.

参考文献：

[1] Franco Codignola, Buenos Aires. Process for the catalytic hydrogenation of 1, 4- butynediol to 1,4-butanediol. US [P]. 4 438 285, 1984

[2] Walter Reppe, Ernst Keyssner. Production of alkinols. US [P]. 2 232 867, 1941

[3] Eugene V H, Piscataway N J. Ethynylation catalyst and method of producing alkynols by low pressure reactions. US [P]. 3 920 759, 1975

[4] Otto F Hecht. Production of alkynols and alkynediols using continuous phase silica gel carrier impregnated with 15 to 20 percent copper and 2 to 9 percent bismuth. US [P]. 3 294 849, 1966

[5] Eugene V Hort, Wayne N J. Ethynylation catalyst and process for producing alkynols. US [P]. 4 002 694, 1977

[6] Franco Codignola, Giorgio Vergini, Paolo Gronchi, *et al.* Process for the preparation of 1,4-butynediol and related catalyst. US [P]. 4 88 641, 1981

[7] Franz Josef Broecker, Wolfgang Reiss, Karl Baer, *et al.* Process for making an ethynylation catalyst. US [P]. 3 954 669, 1976

[8] Joseph Melvin Fremont, Glen Mills, *et al.* Malachite preparation. US [P]. 4 107 082, 1978

[9] Joseph Melvin Fremont, Glen Mills, *et al.* Preparation of bismuth modified spheroidal malachite. US [P]. 4 110 249, 1978

[10] Zhong Lin(钟 琳),Zhao Ming-ying(赵明英), Lu Shao-jie(吕绍洁), *et al.* The research of catalysts for the synthesis of 1, 4-butynediol from ethynylation of formaldehyde [J]. *Natural Gas Chem. Indus.*(天然气化工). 1989, **14** (6): 5 – 8

[11] Xu Bang-cheng(徐邦澄), Ge Xu-dan(葛旭丹), Gu Qi-wei(顾其威). Synthesis of 1, 4-butynediol by slurry bed under lower pressures: study of acetylenecatalyst with different carriers [J]. *J. East Chin. Chem. Technol.*(华东化工学院学报), 1989, **15**(3): 272 – 276

[12] Huang Qiu-feng(黄秋锋), Lin Shen(林 深), Li Qiao-hong(李巧红), *et al.* Preparation and characterization of $Cu/Bi/Al_2O_3$ catalyst [J]. *Fujian Chem. Ind.*(福建化工), 2003, (4): 5 – 8

[13] Jiang Jian(蒋 健), Lin Shen(林 深), Liu Chun-lian(刘春莲). Preparation and catalytic activity of CuO/Bi_2O_3 nano-particle [J]. *Chin. J. Syn. Chem.*(合成化学), 2005, **13** (1): 45 – 48

[14] Gao Yu-ming(高玉明), Tian Heng-shui(田恒水), Zhu Yun-feng(朱云峰). Catalytic synthesis on 1,4-butynediol by CuO/Bi_2O_3 particles [J]. *Guangdong Chem. Ind.*(广东化工), 2008, **35** (9): 53 – 55

[15] Wang Juan-yun(王娟芸), Jiang Yi(蒋 毅), Xie Jian-chuan(谢建川). 孔雀石催化合成 1,4-丁炔二醇的研究 [C]. 成都：全国第 16 届有机和精细化工中间体学术交流会, 2010

[16] Wang Z L, Liu Q S, Yu J F, *et al.* Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **239**: 87 – 94

[17] James B M, Edmond I K. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method [J]. *Catal. Today*, 1997, **35**: 269 – 292

[18] Zhan Z Q, Zeng H C. A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed [J]. *J. Non-Cryst.*, 1999, **243**: 26 – 38

[19] Yin A Y, Guo X Y, Dai W L, *et al.* The nature of active copper species in Cu-HMS catalyst for hydrogenation of Dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *J. phys. Chem. C*, 2009, **113**: 11 003 – 11 013

[20] He L M, Chen X C, Ma J S, *et al.* Characterization and catalytic performance of sol-gel derived Cu/SiO_2 catalysts for hydrogenolysis of diethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 2010, **55**: 285 – 292

[21] Lin Ling, Pan Peng-bin, Zhou Zhang-feng, *et al.* Cu/SiO_2 catalysts prepared by the sol-gel methods for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *J. Chin. Catal.*(China)(催化学报), 2011, **32** (6): 957 – 969

[22] Zhu Y Y, Wang S R, Zhu L J, *et al*. The influence of copper particle dispersion in Cu/SiO_2 catalysts on the hydrogenation synthesis of ethylene glycol [J]. *Catal. Lett*. 2010, **135**: 275 – 281

[23] Popova M, Dimitrov M, Dal Santo V, *et al*. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper containing catalysts: The role of the support and the preparation method [J]. *Catal. Commun*., 2012, **17**: 150 – 153

[24] Tu Y J, Chen Y W. Eeffects of alkaline-earth oxide additives on silica-supported copper catalysts in ethanol dehydrogenation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res*., 1998, **37**: 2 618-2 622

Preparation of $CuO\text{-}Bi_2O_3/SiO_2$-MgO Catalyst and Its Ethynylation Performance

ZHENG Yan[1], SUN Zi-jin[2], WANG Yong-zhao[1], LI Hai-tao[1], WANG Shao-an[1], LUO Min[1], ZHAO Ji-long[2], ZHAO Yong-xiang[1*]

(1. *Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals*, *School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Shanxi University*, *Taiyuan* 030006, *China*;
2. *Shanxi Sanwei Group Co. Ltd*., *Hongtong* 041603, *China*)

Abstract: $CuO\text{-}Bi_2O_3/SiO_2$-MgO catalysts were prepared by impregnation, deposition precipitation and co-precipitation methods for the ethynylation of formaldehyde to 1, 4-butynediol. The obtained catalysts were characterized by N_2 physisorption, TEM, XRD, H_2-TPR and FT-IR. It was found that there were obvious differences in reaction performance due to different reduction property and dispersion of CuO among the catalysts prepared by different methods. The $CuO\text{-}Bi_2O_3/SiO_2$-MgO catalyst prepared by co-precipitation method has better reduction property and higher CuO dispersion. So CuO can be easily transformed to the alkyne copper complex in the process of activiation and the catalysts show the best catalytic acitivity and selectivity.

Key words: ethynylation; $CuO\text{-}Bi_2O_3$ catalyst; SiO_2-MgO complex; 1, 4-butynediol