

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1979

УДК 541.64:547(313+256.2):546.821

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ВЫСШИЕ α -ОЛЕФИНЫ НА СИСТЕМЕ $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$

*Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С.,
Брикенштейн Х.-М. А., Старцева Г. П., Герасина М. И.*

Изучено влияние соотношения Al/Ti в системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$, концентрации катализатора и мономера, а также температуры и активных по отношению к компонентам катализатора примесей (воды, спиртов, $AlCl_3$, CO_2) на структуру цепи, природу функциональных групп, среднечисленную молекулярную массу и коэффициент полидисперсности продуктов олигомеризации этилена. Показано, что синтез высших линейных α -олефинов олигомеризацией этилена на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в среде бензола или толуола с селективностью, превышающей 95 вес.% по этилену, возможен в интервале температур 20–40° при давлениях 25–30 ат, концентрациях $TiCl_4$ 0,5–1,5 г/л и мольных соотношениях Al/Ti = 2–16. Сделан вывод о том, что столь узкий диапазон варьирования параметров процесса при олигомеризации этилена в высшие α -олефины на указанной системе обусловлен возможностью протекания побочных реакций на активных центрах олигомеризации и образованием различных по природе активных центров.

Для изучения механизма элементарных актов и выбора оптимальных режимов синтеза линейных α -олефинов из этилена с необходимой среднечисленной степенью олигомеризации \bar{P}_n нами исследовано влияние кинетических параметров процесса на скорость олигомеризации этилена и свойства олигомерных продуктов, образующихся в присутствии модельной системы $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$. Систематические исследования в указанном направлении ранее не проводились. Результаты изучения кинетических закономерностей олигомеризации опубликованы нами ранее [1].

Олигомеризация этилена в высшие олефины на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в среде бензола, толуола или ксиолов протекает в мягких условиях – при температурах от 0 до +40°, давлениях этилена от 0,1 до 45 ат, концентрациях $TiCl_4$ от 0,1 до 3,0 г/л и мольных соотношениях $C_2H_5AlCl_2/TiCl_4$ (Al/Ti) от 1 до 50.

Влияние соотношения Al/Ti. Повышение мольного соотношения Al/Ti в системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ (I) при олигомеризации этилена в бензоле и толуоле сопровождается некоторым возрастанием среднечисленной \bar{M}_n и средневесовой \bar{M}_w молекулярных масс продуктов олигомеризации, коэффициента полидисперсности γ (табл. 1) и понижением доли молекул, содержащих виниленовые и винилиденовые двойные связи (табл. 2). Последний эффект особенно заметен при давлениях этилена, не превышающих 10 ат (табл. 3). Из табл. 2 видно также, что с повышением соотношения Al/Ti при олигомеризации этилена в среде толуола происходит некоторое возрастание отношения $CH_2/1000CH_2$ в продуктах реакции, что, видимо, обусловлено увеличением скорости соолигомеризации образующихся олефинов с этиленом.

Влияние концентрации катализатора. Концентрацию $TiCl_4$ варьировали от 0,25 до 2,0 г/л. В первой серии опытов одновременно с изменением

Таблица 1

Влияние соотношения Al/Ti в системе I на свойства продуктов олигомеризации этилена
 (Растворитель — бензол, 20°, давление этилена 25 ат, $TiCl_4$ — 1,0 г/л, длительность олигомеризации 180 мин.)

Al/Ti	\bar{M}_n	\bar{M}_w	γ
1,5	102	134	1,32
3,0	114	148	1,30
6,0	121	158	1,31
8,0	127	167	1,33
16,0	135	185	1,37

Таблица 2

Влияние соотношения Al/Ti в системе I на строение олигомеров этилена
 (Растворитель — толуол, 0°, давление этилена 10 ат)

Al/Ti	Строение олигомеров, R */1000 CH ₂			
	CH ₂ =CH—	транс-CH=CH—	CH ₂ =C<	CH ₃ —
2,0	54	1,5	7,8	130
4,0	50	1,3	8,0	150
8,0	48	1,0	6,9	160
12,0	43	0,7	6,0	165

* R — группы, характеризующие строение продуктов.

Таблица 3

Влияние давления этилена на свойства продуктов олигомеризации
 (Растворитель — 0,2 г; $TiCl_4$ — 1,43 г/л (толуол) и 1,0 г/л (бензол); Al/Ti=8,0)

T, °C	Давление этилена, ат	Растворитель	Длительность синтезации, мин.	Расход этилена, л	Свойства продуктов олигомеризации				
					CH ₂ =CH—	транс-CH=CH—	CH ₂ =C<	$\frac{CH_3}{1000 CH_2}$	\bar{M}_n
					мол. %				
0	0,8	Толуол	189	99	42,1	11,0	47,0	294	—
	1,1		181	44	30,3	10,3	59,4	—	—
	1,5		300	96	47,0	24,9	28,1	300	—
	2,0		240	107	49,2	25,4	25,4	—	—
	3,0		251	151	62,2	18,9	18,9	227	—
	6,0		123	136	78,0	10,2	11,6	206	—
20	10	Толуол	135	155	87,9	12,1	0	256	—
	15		100	130	92,8	7,2	0	233	—
	20		100	252	95,8	4,2	0	210	—
	25		100	105	97,9	2,1	0	192	144
	30		100	94	100	0	0	171	—
	35		98	—	100	0	0	41	—
40	6,0	Толуол	60	70	77,9	22,1	0	251	160
20	1,5	Бензол	120	80	41,0	38,0	21	—	130
	6,0		120	153	43,4	40,2	16,4	—	128
	10		120	180	58,0	33,0	9,0	—	132
	15		120	212	86,0	11,0	3,0	—	125
	20		65	300	97,8	2,2	0	—	129
	25		75	303	96,8	3,2	0	217	127
	30		105	323	98,3	1,7	0	—	—

концентрации $TiCl_4$ изменяли и концентрацию $C_2H_5AlCl_2$ таким образом, чтобы мольное соотношение Al/Ti оставалось постоянным. Были найдены условия, при которых в результате интенсивного перемешивания реакционной массы и дополнительного охлаждения реактора проточной водой олигомеризация при концентрациях $TiCl_4$ 0,25—2,0 г/л протекала в кинетической области и изотермических условиях. Полученные в этой серии опытов результаты показывают (табл. 4), что в ходе олигомеризации на каждом атоме титана образуется в среднем от 1000 до 2000 олигомерных молекул и что эффективность катализатора f , определяемая числом молекул олигомера, образующихся на каждом атоме титана, с понижением его концентрации несколько возрастает. Увеличивается при этом и доля бутенов в продуктах реакции, что проявляется в существенном воз-

Таблица 4

Влияние концентрации катализатора на олигомеризацию этилена в высшие α -олефины
 (Бензол – 0,2 л; 20°; $C_2H_5AlCl_2/TiCl_4=8,0$; давление этилена 25 ат; длительность олигомеризации 90 мин.; экспозиция катализатора при 20° в отсутствие этилена 20 мин.)

$TiCl_4$, г/л	Выход олигоме- ра, г	Выход бутенов, г	\bar{M}_n	\bar{P}_n	\bar{M}_w	ν	C_4/Ti	Эффек- тивность, моль/мол. Ti	Выход, г/г $TiCl_4$
2,0	304	23,2	142	5,10	180	1,27	185	1000	742
1,5	319	25,7	132	4,71	179	1,35	290	1560 *	1040
1,0	170	19,2	127	4,54	169	1,33	327	1235	825
0,5	92	19,5	109	3,92	140	1,27	657	1500	876
0,30	68	14,1	100	3,57	132	1,33	800	2000	1070
0,25	66	14,9	98	3,51	130	1,32	1000	2380	1240

* Длительность олигомеризации 130 мин.

растании мольного отношения $C_4H_8/TiCl_4$. Повышение концентрации катализатора приводит к повышению \bar{M}_n и \bar{M}_w . Все эти эффекты свидетельствуют о том, что с понижением концентрации катализатора существенно возрастает удельная скорость реакций передачи цепи. Аналогичные, но менее ярко выраженные закономерности наблюдались и в другой серии опытов, в которой изменяли концентрацию $TiCl_4$ от 0,25 до 2,0 г/л, а концентрацию $C_2H_5AlCl_2$ оставляли неизменной (0,042 моль/л).

Понижение общей концентрации катализатора сопровождается незначительным (на 2–4 мол. %) уменьшением содержания линейных α -олефинов в продуктах реакции, соответствующим увеличением доли олефинов с транс-виниленовыми и винилиденовыми двойными связями, а также незначительным относительным повышением выхода полиэтилена и продуктов алкилирования бензола этиленом и другими олефинами.

Влияние концентрации этилена. В процессе олигомеризации этилена в толуоле при повышении давления этилена от 0,8 до 45 ат понижается доля олигомерных молекул, содержащих винилиденовые и транс-виниленовые группы, уменьшается степень алкилирования и увеличивается доля олигомерных молекул, содержащих винильные группы. При давлениях этилена 30–45 ат образуются только линейные α -олефины (табл. 3). Такая же зависимость наблюдалась нами и при осуществлении олигомеризации этилена в среде бензола. Из табл. 3 видно, что при прочих равных условиях в процессе олигомеризации в среде бензола образуются более неоднородные по строению и более низкомолекулярные продукты.

Среднечисленная молекулярная масса и коэффициент полидисперсности олигомеров, полученных при температурах от 0 до +40°, практически не зависит от давления (и концентрации) этилена (табл. 3). Это свидетельствует о том, что определяющим актом ограничения при олигомеризации этилена в указанных выше условиях является реакция передачи цепи на мономер. Выход полиэтилена также не зависит от давления этилена и при 20° составляет 1,5–2,0 вес. %.

Из приведенных в табл. 4 данных следует, что селективный синтез линейных α -олефинов на системе I в среде ароматических растворителей возможен только при давлениях этилена, превышающих 20–25 ат.

Влияние температуры. Повышение температуры от 0 до 80° приводит к повышению степени алкилирования растворителя, а также к понижению степени разветвленности (отношения $C_4H_8/1000CH_4$) и общей ненасыщенности олигомерных молекул (табл. 5). Олигомерные продукты, полученные в интервале температур от 0 до 60° при давлениях этилена 2–6 ат, представляют собой смесь молекул, содержащих винильные, винилиденовые,

Таблица 5

Влияние температуры на свойства олигомеров этилена, полученных на системе
 $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$
 $(Al/Ti=8,0$, бензол, $TiCl_4 - 1,0 \text{ г/л}$)
(давление C_2H_4 4,0 ат) и 1,43 г/л (давление C_2H_4 2,0 ат)

$T, ^\circ C$	Давление C_2H_4 , ат	Строение цепи, R/1000 CH ₂					\bar{M}_n (по бром- ному числу)
		CH ₃	транс-CH=CH-	CH ₂ =CH-	CH ₂ -C<	алкилиро- вание, %	
5	4,0	272	8,5	100	24,2	—	—
20	4,0	240 *	9,4	50,5	28,2	1,0	—
		194 **	4,1	15,4	11,2	1,5	—
40	4,0	254 *	14,1	51,4	7,9	2,5	—
		251 **	5,04	9,25	2,8	3,5	420
60	4,0	250	10,2	13,8	15,2	45,0	280
5	2,0	310	7,1	18,8	13,2	—	—
20	2,0	213	16,5	15,5	12,1	1,0	127
40	2,0	159	8,5	9,5	6,1	2,5	156
60	2,0	105	1,6	7,4	0,3	46,0	189
80	2,0	105	— ***	—	—	95,0	1660

* Фракция $C_{10}-C_{22}$.** Кубовый остаток ($[\eta]=0,04 \text{ д.н./г.}$).*** Для олигомеров, полученных при 80°, проявляется кристалличность (дублет в ИК-спектрах при 720—730 см^{-1}).

винилиденовые, метильные и ароматические концевые группы. Доля последних с повышением температуры от 40 до 80° резко возрастает. При температурах 60—80° образуются воскообразные, частично кристаллические, практически не содержащие двойных связей олигомеры. Характеристическая вязкость их, измеренная в декалине при 135°, изменяется от 0,03 до 0,45 дл/г, что соответствует молекулярной массе 280—25000. Из табл. 3 и 5 видно также, что понижение температуры олигомеризации сопровождается аномальным для комплексных катализаторов уменьшением молекулярной массы образующихся продуктов. Такая же зависимость наблюдалась при олигомеризации этилена на системах $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl-C_2H_5AlCl_2-C_4H_9OH$ [3] и $Zr(OCH_3)_4-Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ [4]. При понижении температуры олигомеризации \bar{P}_n настолько уменьшается, что в определенных условиях (-100° , в среде CH_2Cl_2) олигомеризация вырождается в димеризацию [5]. Наряду с этим происходит сужение ММР, что проявляется в уменьшении коэффициента полидисперсности до 1,0 (бутен — «монодисперсный» продукт). В процессах полимеризации этилена в высокомолекулярный полиэтилен в присутствии комплексных катализаторов обычно наблюдается противоположная зависимость — молекулярная масса полиэтилена с понижением температуры повышается.

Наличие ароматических фрагментов на конце цепи в продуктах, полученных при 80°, свидетельствует о том, что в актах ограничения цепи наряду с этиленом принимает участие и ароматический растворитель. При осуществлении олигомеризации этилена в среде бензола и толуола в интервале температур от 0 до 40° реакции передачи цепи с участием растворителя протекают с низкой скоростью, и количество молекул, содержащих ароматические фрагменты на конце цепи, не превышает 3,5 мол.% (табл. 5). Понижение температуры с +20 до -20° сопровождается существенным увеличением содержания в продуктах реакции олефинов с винилиденовыми двойными связями (табл. 3). Это, видимо, свидетельствует о том, что при низких температурах в реакциях передачи цепи принимают участие и образовавшиеся α -олефины. При температурах 20—40° эти реакции протекают с заметной скоростью только при давлениях этилена, не превышающих 20 ат. Во всех случаях отношение $CH_3/1000CH_2$ в продуктах олигомеризации с повышением температуры монотонно уменьшается.

Таблица 6

**Фракционный состав и строение продуктов олигомеризации этилена, полученных на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в бензоле
($TiCl_4$ – 1,0 г./л; $Al/Ti=8,0$; температура 20°; давление этилена 20 ат)**

Фракция	Содержание фракции, вес. %	Строение цепи			
		$CH_3/1000 CH_2$	$CH_2=CH-$, мол. %	$\text{транс}-CH=CH-$, мол. %	$CH_2=C<$, мол. %
C_6	18,9	328	90,4	9,5	–
C_8	15,9	317	88,4	11,5	–
C_{10}	12,0	276	86,4	13,6	–
C_{12}	8,8	285	85,5	12,9	1,5
C_{14}	7,0	282	84,8	13,9	1,3
C_{16}	5,2	285	84,1	15,9	–
C_{18}	3,7	261	82,5	17,5	–
$C_{>20}$	8,5	294	75,9	20,5	3,6
ПЭ	1,6				

Это связано как с повышением молекулярной массы, так и с понижением степени разветвленности цепи олигомерных продуктов. Из приведенных данных видно, что при изменении температуры дважды изменяется механизм ограничения цепи — один раз в интервале температур от –20 до +20° и другой — в интервале температур от 40 до 80°.

Для выяснения характеров распределения функциональных групп по фракциям нами изучен фракционный состав и строение продуктов олигомеризации, полученных при различных температурах. Установлено, что с повышением температуры олигомеризации в продуктах увеличивается доля олигомерных молекул с длиной цепи, превышающей 14 углеродных атомов (39, 68,5 и 90 вес. % при 20, 40 и 60° соответственно). Доля бутылен-гексеновой фракции с повышением температуры с 20 до 60° уменьшается от 40 до 2–3 вес. %.

Из табл. 6, в которой приведены результаты ИК-спектрального исследования продуктов фракционирования олигомеров, полученных при 20°, видно, что с повышением среднечисленной молекулярной массы фракции доля олигомерных молекул, содержащих винильные двойные связи, уменьшается, а доля молекул, содержащих *транс*-виниленовые и винилиденовые двойные связи — увеличивается. Этот вывод находится в полном соответствии с результатами других работ [3, 4, 6], в которых изучали строение продуктов, полученных на трехкомпонентных системах, включающих $TiCl_4$, $Ti(OR)_3Cl$, $Zr(OR)_4$, $Zr(NR_2)_4$ или ZrR_4 . Следует отметить также, что наряду с ненасыщенными продуктами во всех фракциях содержится незначительное количество алкиларomaticеских углеводородов, которые образуются в актах передачи цепи с участием растворителя, либо при алкилировании бензола образовавшимися олефинами.

Влияние примесей. В применяемых при олигомеризации реактивах (растворитель, мономер, компоненты катализатора) обычно содержатся небольшие количества соединений, активных по отношению к компонентам и активным центрам катализатора (кислород, вода, двуокись углерода, ацетилен, треххлористый алюминий, алcoxихлориды алюминия). Такие соединения в комбинации с компонентами катализатора и мономером образуют каталитически активные частицы, которые могут инициировать последующие побочные реакции образовавшихся олефинов: изомеризацию, алкилирование растворителя, димеризацию и полимеризацию этилена, а также олигомеризацию высших α -олефинов. Это приводит к понижению селективности процесса и уменьшению выхода α -олефинов.

Нами проведены опыты для выяснения характера воздействия указанных микропримесей на свойства образующихся продуктов. Для этого после расходования 250–350 г этилена и отбора контрольной пробы в реакцион-

Таблица 7

**Строение олигомеров этилена, полученных в присутствии CO₂
(бензол, 20°)**

Давление, ат		Строение цепи R/1000 CH ₂			
C ₂ H ₄	CO ₂	CH ₂ =CH—	транс-CH=CH—	CH ₂ =C<	CH ₃ —
10,0	0	15,0	11,0	4,0	200
2,0	1,0	5,7	1,4	0,3	111
10,0	2,0	12,1	1,2	1,5	73
14,0	6,0	22,0	1,2	0	70

ную зону вводили растворы исследуемых веществ в бензоле. Кислород дозировали шприцем, а ацетилен и CO₂ вводили в реактор вместе с этиленом. Установлено, что микропримеси CCl₄, 1,2-дихлорэтана, воды, спиртов, AlCl₃, алюминийалюксилоридов и кислорода в количествах, сравнимых с количеством компонентов катализатора, инициируют катионные процессы алкилирования растворителя, изомеризации и олигомеризации образовавшихся α -олефинов. Аналогичные эффекты наблюдаются и при выдерживании олефинов после разгрузки реактора в негерметичных аппаратах, если до этого не была произведена дезактивация катализатора. Микроколичества атмосферной влаги, видимо, попадают при этом в раствор и образуют с компонентами катализатора катионные центры. Сразу же после этого начинаются интенсивные процессы олигомеризации олефинов и алкилирования бензола, сопровождающиеся сильным разогреванием реакционной массы. Содержание двойных связей в продуктах при этом понижается, повышается общая разветвленность олигомеров и возрастает доля продуктов алкилирования растворителя.

Добавки этилового или метилового спирта в количествах, в 2–10 раз превышающих общую концентрацию компонентов катализатора, дезактивируют все типы активных центров и полностью предотвращают олигомеризацию и катионные процессы.

Структура цепи олигомеров этилена, синтезированных в присутствии ацетиlena, практически не отличается от структуры цепи олигомеров, синтезированных в тех же условиях, но в отсутствие ацетиlena. Это наблюдение свидетельствует о том, что ацетилен в изученных условиях на активных центрах системы I не соолигомеризуется с этиленом.

Двуокись углерода в количествах, во много раз превышающих концентрацию компонентов катализатора, при 20° оказывает незначительное влияние на выход олигомера и скорость олигомеризации. Это обусловлено, видимо, инертностью CO₂ по отношению к компонентам катализатора и активным центрам. В то же время двуокись углерода оказывает существенное влияние на структуру цепи и соотношение различных типов двойных связей (табл. 7). Из табл. 7 видно, что в присутствии CO₂ образуются менее разветвленные олигомеры с относительно низким содержанием виниловых и винилиденовых двойных связей.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что синтез высших линейных α -олефинов олигомеризацией этилена на системе I в среде бензола или толуола с селективностью, превышающей 95 вес. % по этилену, возможен только в интервале температур 20–40° при давлениях этилена 25–30 ат, концентрациях TiCl₄ 0,5–1,5 г./л и мольных соотношениях Al/Ti=2–16. Возможность синтеза высших линейных α -олефинов олигомеризацией этилена на системе TiCl₄–C₂H₅AlCl₂ только в очень узком диапазоне варьирования параметров процесса обусловлена тем, что олигомеризация этилена сопровождается рядом побочных реакций – соолигомеризацией этилена с высшими α -олефинами, изомеризацией цепи в процессе роста [7], позиционной и геометрической изомеризацией двой-

ных связей, олигомеризацией высших α -олефинов, катионной димеризацией этилена, полимерообразованием и алкилированием растворителя.

Приведенные выше результаты и дополнительные модельные исследования свидетельствуют о том, что один и тот же продукт (алкилбензол, бутены, изоолефины) может образоваться по различным механизмам из-за участия в его синтезе различных по природе и реакционной способности активных центров.

Вследствие протекания реакции по различным направлениям, как и в случае большинства других катализитических процессов, одна и та же промежуточная частица (активный центр в том или ином состоянии) также может участвовать в образовании различных продуктов. Так, например, активные центры принимают участие в реакциях роста цепи при олигомеризации этилена, в актах соолигомеризации этилена с высшими α -олефинами, в актах изомеризации цепи и α -олефинов, а также в актах передачи цепи на мономер, олигомер и растворитель. Это проявляется в образовании различных продуктов и может приводить к понижению селективности процесса.

Характеристики исходных веществ, установка для олигомеризации этилена под давлением, методики проведения олигомеризации, выделения олигомера, а также хроматографического и ИК-спектрального анализа состава и строения продуктов олигомеризации описаны ранее [1, 2, 7, 8].

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Рессиян, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Х.-М. А. Брикенштейн, М. П. Герасина, Высокомолек. соед., A19, 619, 1977.
2. П. Е. Матковский, В. И. Иржак, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., A19, 2073, 1977.
3. A. W. Langer, Preprints Developm. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc., 17, 119, 1972.
4. P. Longi, F. Greco, U. Rossi, Chimical industria, 55, 252, 1973.
5. H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, Angew. Chemie, 74, 955, 1962; 75, 1068, 1963.
6. G. Genrich-Olive, S. Olive, Advances in Polymer Sci., 15, 1, 1974.
7. П. Е. Матковский, В. Н. Белова, Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский, З. А. Денисова, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A17, 252, 1975.
8. П. Е. Матковский, Г. Н. Нестренко, Г. П. Старцева, Л. Н. Рессиян, В. Н. Белова, А. А. Семенов, Х.-М. А. Брикенштейн, Д. Н. Соколов, Высокомолек. соед., A19, 1836, 1977.

THE SELECTIVITY OF ETHYLENE OLIGOMERIZATION PROCESS

INTO HIGH α -OLEFINS IN THE SYSTEM $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$

Russian L. N., Matkovsky P.E., Dyachkovsky F.S.,
Brikenshtein Kh.-M. A., Startseva G. P., Gerasina M. P.

Summary

The effect of the Al/Ti relation, catalyst concentration and monomer, as well as temperature and active, regarding the catalyst components, admixtures (water, alcohols, $AlCl_3$, CO_2) on the structure of chain, the nature of functional groups, average-number molecular mass and the polydispersity coefficient of ethylene oligomerization products have been studied in the system $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$. It is shown that synthesis of high linear α -olefins by ethylene oligomerization in the system $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ in a benzene or toluene media with the selectivity exceeding 95 weight % by ethylene, is possible in the range of temperatures 20–40°, at pressures 26–30 atm, the $TiCl_4$ concentration of 0.5–1.5 g/l and molar relations Al/Ti equal to 2–16. It is proposed that such a narrow range of the variation of parameters of the process at the ethylene oligomerization into high α -olefins in the mentioned system is caused by a possibility of the carrying out of side reactions at the active centers of oligomerization and by the formation of different in nature active centers.