

Étude chimique de la distillation du cognac

par Jérôme SOURISSEAU

Lycée Henri Wallon - 93300 Aubervilliers
sourisseauj@hotmail.com

RÉSUMÉ

La réalisation et la compréhension des étapes de la vinification et de la distillation font parties des premiers actes de chimie réalisés par les hommes. Dans cet article, on présente quelques principes de la distillation du cognac. Quelques aspects qualitatifs, quantitatifs et gustatifs sont présentés. Cette approche reste succincte car une étude complète deviendrait vite très complexe et hasardeuse tant le nombre de constituants d'une eau-de-vie est important.

En espérant que la lecture de cet article vous donnera envie...

Fils de viticulteur charentais et professeur de chimie, ce thème est pour moi d'une importance particulière car il unit mes deux passions. Tout jeune, j'ai pu apprécier les vapeurs d'eau-de-vie joliment appelées « la part des Anges ». Elles ont contribué plus ou moins directement à me donner le goût pour la chimie tant l'art de la distillation charentaise utilise d'une manière empirique les grandes lois de la chimie physique et organique.

De nos jours la station viticole du Bureau National Interprofessionnel du Cognac (BNIC) étudie, et complète des recherches parfois anciennes, le processus chimique et biologique de l'élaboration du cognac.

Remarque : Pour l'appellation des molécules organiques, on trouvera la nouvelle et l'ancienne nomenclature.

1. PRÉPARATION DU VIN

1.1. Les vendanges

Les vendanges du cognac ont lieu au mois d'octobre. Les raisins sont pressés par des pressoirs et le jus de raisin est stocké dans des cuves.

Des aréomètres étalonnés (utilisant la poussée d'Archimède) permettent de connaître approximativement le degré du vin. Celui-ci varie entre 6° et 13° les meilleures

années. Le rendement est très variable puisqu'il peut s'établir entre 50 hL/ha à 200 hL/ha les meilleures années.

1.2. La fermentation

Environ 24 ou 48 heures plus tard, la fermentation débute naturellement et s'étend sur quelques jours. Les sucres sont alors progressivement transformés en éthanol et autres espèces chimiques. Le sucre présent au départ est essentiellement du saccharose : il est transformé en acide pyruvique puis en aldéhyde acétique ou éthanal et enfin en éthanol grâce à la présence d'un enzyme.

C'est une étape importante car, suivant les conditions où elles se réalisent (température, humidité, oxygénation, nature de la cuve, ...), de nombreux produits parasites peuvent apparaître.

Lorsque la fermentation est terminée, la cuve contient deux parties : la plus importante que l'on appelle « le moût » (qui contient l'essentiel des composés recherchés dans l'eau-de-vie) et une partie moins dense, qui surnage, plus épaisse appelée « la lie ».

2. PRÉSENTATION DE LA DISTILLATION CHARENTAISE

2.1. L'alambic charentais

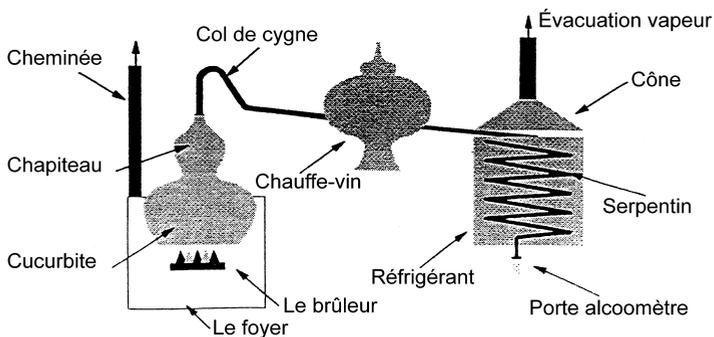


Figure 1 : L'appareil de distillation (document société R. Prulho).

Il comporte plusieurs parties :

- ◆ *l'alambic* : le serpentin et le réfrigérant à eau ;
- ◆ *le brûleur* qui permet de porter à ébullition le liquide à distiller ;
- ◆ *le chapiteau* : il doit avoir un volume bien déterminé car c'est ici que les vapeurs commencent à se condenser et subissent un début de rectification ;
- ◆ *le chauffe-vin* : son utilisation se justifie uniquement par une approche économique car il permet d'utiliser la chaleur transportée par les vapeurs pour « préchauffer » le vin destiné à la distillation future ;

- ◆ *le col de cygne* : c'est ici que se déroulent l'essentiel des opérations de rectification. Il faut que la base ne soit pas trop large et sa courbe pas trop élevée ;
- ◆ *la cucurbite* : sorte de grosse marmite qui contient le liquide à distiller.

Suivant la tradition, les chaudières doivent être construites en cuivre et tous les autres matériaux sont prohibés. Le cuivre a la propriété de saponifier les acides gras non désirables pour le cognac.

2.2. Le processus de distillation

Le cognac est obtenu après une double distillation. Une première distillation permet d'obtenir un distillat appelé « brouilli » contenant 27° à 30° d'alcool.

En général, on ne distille que le « moût » sans les lies mais certaines grandes maisons de cognac préfèrent distiller le moût et les lies en même temps.

Dans le liquide à distiller, il y a principalement deux solvants : l'éthanol ($t_{eb} = 78,4 \text{ °C}$) et l'eau ($t_{eb} = 100 \text{ °C}$). Les autres constituants sont présents en quantités très faibles mais essentielles car ce sont eux qui composent le bouquet de l'eau-de-vie. En début de distillation, on recueille des esters d'acide gras, des aldéhydes, des acétals et des alcools supérieurs qui, en trop forte concentration, donnent de la lourdeur à l'eau-de-vie. Ce sont les « produits de têtes » qui sont mis de côté lors de la distillation.

Lorsqu'une quantité suffisante de brouilli a été distillée, on le redistille pour obtenir l'eau-de-vie, c'est « la bonne chauffe ». Elle dure environ douze heures et constitue la partie la plus délicate à conduire.

Au début de cette deuxième distillation, ce sont essentiellement des esters d'acide gras et des alcools supérieurs qui passent en premier, ils vont de nouveau être mis de côté. Ensuite, on recueille « les produits de cœur » qui vont constituer l'eau-de-vie et enfin les secondes très pauvres qui seront mises de côté. Le distillat titre alors autour de 70° (en aucun cas, il ne devra dépasser 72° !).

Les « produits de têtes » et les secondes sont ensuite redistillés respectivement avec le vin ou avec le brouilli.

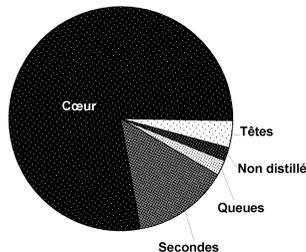


Figure 2 : Répartition de l'éthanol (%) - Bonne chauffe.

3. LA CHIMIE DE LA DISTILLATION CHARENTAISE

3.1. Courbe de Sorel

En début de distillation, on recueille des vapeurs très riches en alcool car c'est le composé le plus volatil puis sa fraction diminue jusqu'à ce qu'on recueille uniquement de l'eau. La courbe de Sorel permet de voir les fractions d'alcool dans les premières vapeurs puis son évolution au cours de la distillation (cf. figure 3)

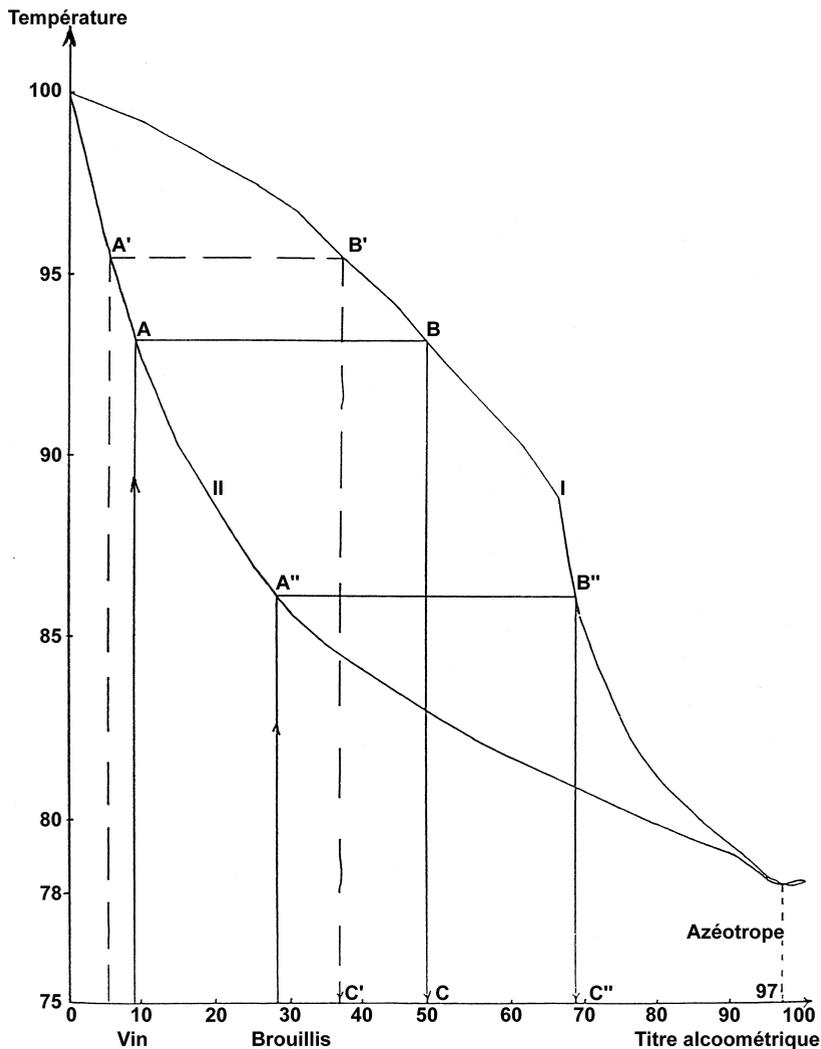


Figure 3 : Courbe de Sorel.

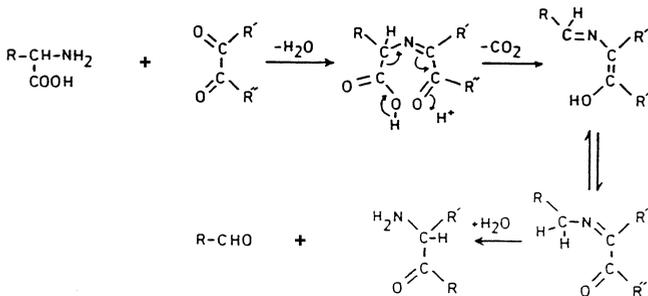
Les premières vapeurs contiennent tous les composés ayant une grande « affinité chimique » avec l'éthanol.

Pour un vin qui titre 9° en volume d'alcool, on devrait avoir les premières gouttes du distillat à 49 % en volume or elles sont à 56 % en volume grâce à la géométrie de l'alambic charentais : la chaudière n'est pas adiabatique et le chapiteau et le col de cygne sont des condenseurs qui refoulent une fraction des vapeurs et augmentent ainsi le titre alcoométrique.

3.2. Les réactions chimiques

Pendant la distillation, il se produit des réactions chimiques dans la cucurbite. En effet, au cours de la distillation, la température du vin peut atteindre 100 °C à 120 °C dans un milieu dont le pH est aux alentours de 4 à 6. Ainsi, on observe :

- des hydrolyses d'esters et d'hétérosides ;
- des estérifications avec formation d'acétate d'éthyle :
 $RCOOH + R'OH \rightarrow RCOOR' + H_2O$;
- des acétalisations : $RCHO + 2 R'OH \rightarrow RCH(OR')_2 + H_2O$;
- des réactions de « Maillard » qui conduisent à la formation d'hétérocycles et de mélanoidines (produit des polymérisations des aldimines $RN=CHO$ et des cétimines $RCON=CHR'$ avec les composés carbonylés) ;
- la formation de furfural par dégradations des pentoses ;
- la formation de glycérol par action du cuivre sur les substances grasses ;
- des dégradations de Strecker :



Dégradation des Strecker des acides α-aminés.

3.3. Étude de quelques composés de l'eau-de-vie

L'éthanal

Dans le vin, il est responsable de l'odeur éthérée. C'est un produit intermédiaire de la fermentation alcoolique (entre le saccharose et l'éthanol). Il provient d'une altération du vin (pendant la fermentation ou la conservation). Son apparition peut aussi provenir d'une oxydation du moût (pourriture pendant les vendanges), d'une température

basse de fermentation, d'une oxydation dans les cuves ou du développement de levures de fleur.

Il sort principalement en tête de distillation au cours de la première et de la deuxième chauffe. C'est pour cela que la première fraction de distillat (« les têtes ») ne sont pas conservées par le distillateur. En effet, sa température d'ébullition étant très basse (21 °C), il se trouve rapidement au dessus du vin. Lorsque l'ébullition commence, il est chassé et arrive en premier à la sortie du serpent.

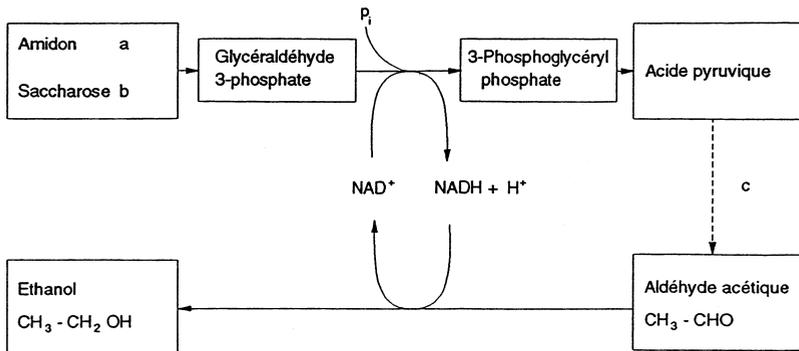


Figure 4 : Fermentation alcoolique.

- a : à partir de l'amidon (fabrication de la bière) ;
- b : à partir du saccharose (fabrication du vin) ;
- c : pyruvate carboxylase.

Le BNIC retient la classification suivante pour les eaux-de-vie en fonction de la teneur en éthanal :

mg.L ⁻¹	Défectueuse	Limite	Bonne
Éthanal + acétal	> 300	200-300	> 200

Tableau 1

En règle général, son taux est voisin de 10 à 30 mg.L⁻¹ et 50 mg.L⁻¹ en cas de défaut.

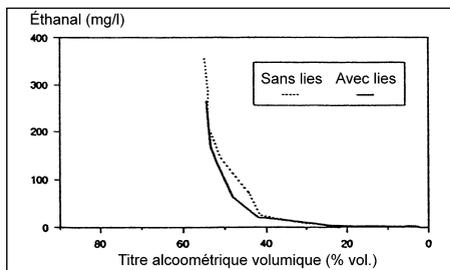


Figure 5a : Brouillis.

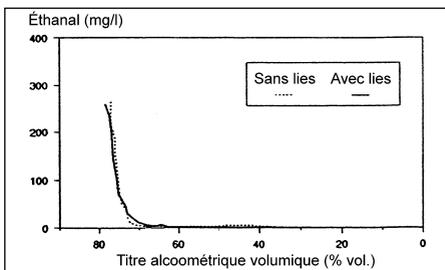
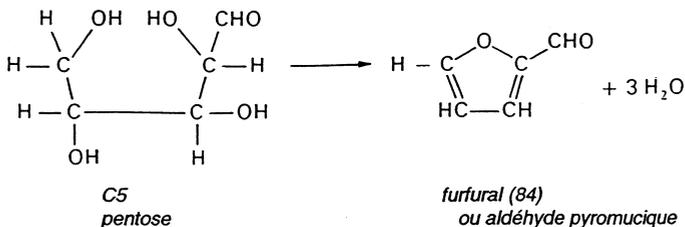


Figure 5b : Bonne chauffe.

Le furfural

Il provient de la déshydratation intramoléculaires des pentoses en milieu acide et sous l'effet de la chaleur.



Il se forme au cours de la distillation.

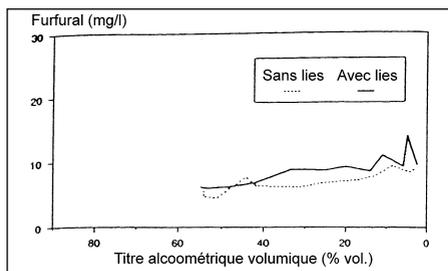


Figure 6a : Brouillis.

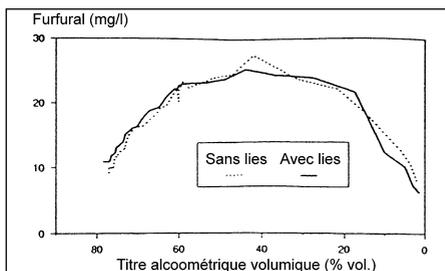
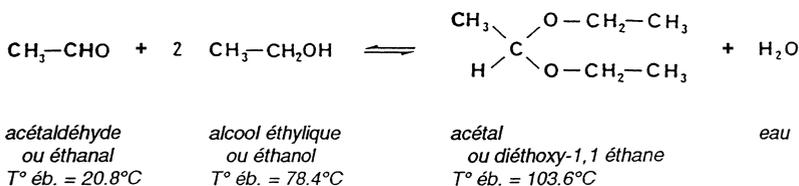


Figure 6b : Bonne chauffe.

Il passe essentiellement en milieu de distillation.

Les acétals

Ils sont responsables du caractère « alcool à brûler » de l'eau-de-vie.



Ils passent essentiellement dans les têtes de chauffe et peuvent donc être ainsi facilement éliminés par la même méthode que l'éthanal (éviCTION de la première fraction de distillation).

Ils proviennent de la réaction entre l'éthanal et l'éthanol (cf. figure 7a et 7b ci-après).

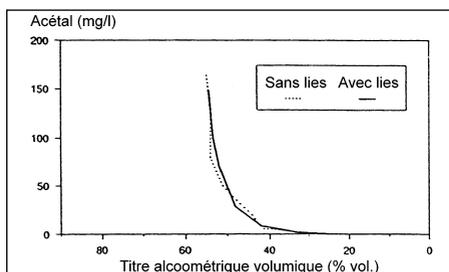


Figure 7a : Brouillis.

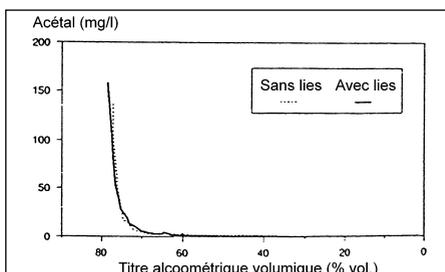


Figure 7b : Bonne chauffe.

On trouve aussi du diéthoxy-1,1-isobutane.

Les alcools

Seuls quatre glucides peuvent fermenter : le D-glucose, le D-fructose, le D-galactose et le D-marranose.

- ◆ *Le méthanol* : Son apparition est due à une macération excessive de la vendange. Sa présence est contrôlée du point de vue sanitaire mais ne donne pas de défaut à l'eau-de-vie aux doses normalement constatées. Il passe au cours de la distillation.

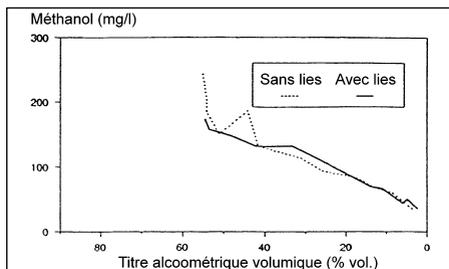


Figure 8a : Brouillis.

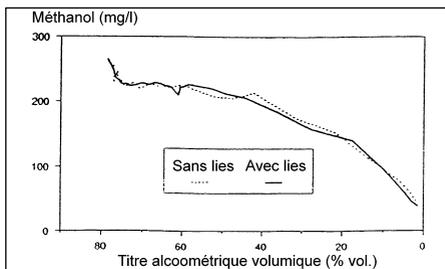
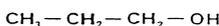
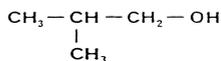


Figure 8b : Bonne chauffe.

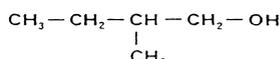
- ◆ *Le propanol et les butanols* : Ils peuvent provenir de la dégradation de l'acide tartrique par les bactéries ou de la fermentation des lies. La quantité de butanol-1 ne doit pas dépasser quelques milligrammes par litre. Le butanol-2 fait l'objet de contrôles à l'exportation. Une bonne partie se trouve dans les têtes.



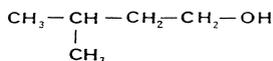
propanol-1
(propan-1-ol)



méthyl-2 propanol-1
ou isobutanol
(2-méthylpropan-1-ol)



méthyl-2 butanol-1
(2-méthylbutan-1-ol)



méthyl-3 butanol-1
(3-méthylbutan-1-ol)

- ◆ *Le propan-1-ol et l'isobutanol* : Ici, on doit considérer le rapport de leur concentration. En effet, le rapport propan-1-ol/isobutanol doit être inférieur à 1. Ces produits donnent de la lourdeur et du fruité aux eaux-de-vie. Le seuil critique pour l'ensemble des alcools supérieurs apparaît dès 3500 mg.L⁻¹.

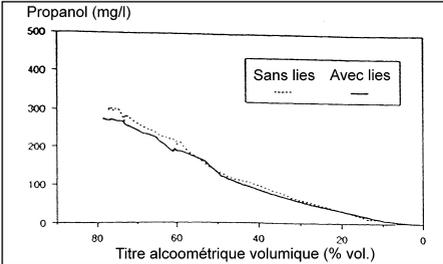


Figure 9a : Bonne chauffe.

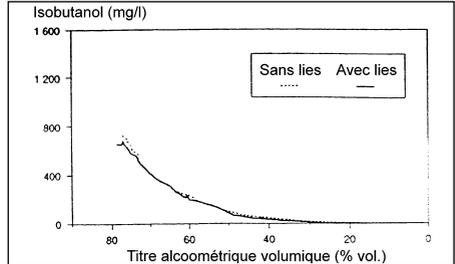
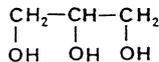


Figure 9b : Bonne chauffe.

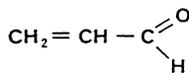
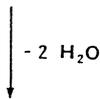
- ◆ *Le butane-2,3-diol* : Il existe à hauteur de 1 mg.L⁻¹. Il passe surtout en fin de chauffe. Il doit être présent dans les bonnes proportions car un excès masque le parfum de l'eau-de-vie et un défaut trop important fait ressortir le caractère de verdeur.
- ◆ *L'hexan-1-ol et le (Z)-hém-3-èn-1-ol* : Ils proviennent de l'oxydation au contact de l'air. Ils sont donc un marqueur de la trituration de la vendange par l'emploi de matériels trop agressifs. Ils sont à l'origine du caractère vert et herbacé.
- ◆ On trouve d'autres alcools comme le phényl-2-éthanol et des méthylbutanols.

La glycérine

C'est un composé présent dans le vin. Sa dégradation en acroléine par certaines bactéries lactiques peut se révéler particulièrement dommageable. Il peut rendre l'eau-de-vie âcre et piquante.



*propane triol-1,2,3
ou glycérol ou glycérine
(propane-1,2,3-triol)*



*propénal
ou acroléine*

Les acides

On trouve principalement de l'acide acétique. En faible quantité, il donne du corps aux eaux-de-vie. Il passe surtout en tête de distillation. Un prélèvement permet donc de l'éliminer.

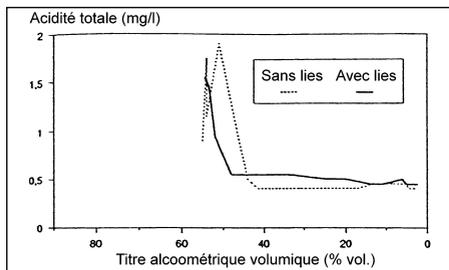


Figure 10a : Brouillis.

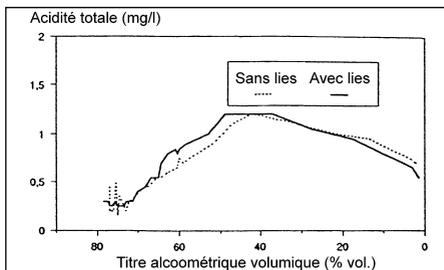


Figure 10b : Bonne chauffe.

On trouve également de l'acide butyrique qui provient d'une mauvaise conservation du vin. La Tourne est une maladie bactérienne qui conduit à la formation d'acide butyrique. Si l'acidité est trop faible, les bactéries de la Tourne attaquent l'acide tartrique en produisant des acides nocifs comme l'acide propionique, l'acide butyrique...

Les esters

On trouve tout d'abord les esters correspondant aux acides précédemment mentionnés : acétate d'éthyle et le butyrate d'éthyle. Le premier joue un rôle important pour le goût de l'eau-de-vie. Son taux doit être compris entre 150 et 350 mg.L⁻¹ au-delà, il donne un caractère piqué. Il sort surtout en tête de distillation et son taux peut donc contrôlé par éviction. Son apparition peut provenir d'une mauvaise hygiène vinaire ou d'une pourriture aigre sur la vendange.

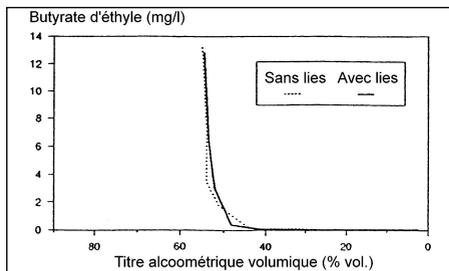


Figure 11a : Brouillis.

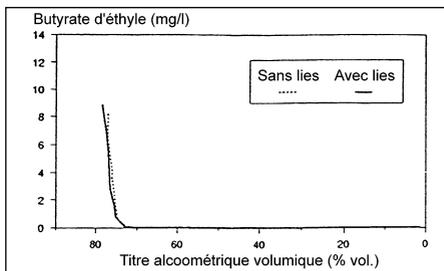


Figure 11b : Bonne chauffe.

Nombre des esters se trouvent dans les lies et la distillation avec ou sans lies donnera une grande différence quant à la présence éventuelle de ces esters. Leur présence donnera une eau-de-vie plus riche en arômes floraux.

Voici les principaux esters présents :

Esters (mg.L⁻¹ à 70 % vol.)	Distillation avec peu de lies	Distillation avec lies
Caproate d'éthyle	6,76	8,30
Caprylate d'éthyle	8,95	23,60
Caprate d'éthyle	13,8	63,00
Laurate d'éthyle	12,45	36,20
Myristate d'éthyle	5,40	9,80
Plamitate d'éthyle	9,77	13,20
Palmitoléate d'éthyle	1,44	1,80
Stéarate d'éthyle	0,59	0,61
Oléaote d'éthyle	1,19	1,22
Linoléate d'éthyle	7,69	9,52
Linoléate d'éthyle	1,86	2,58
Caprylate d'isoamyle	0,42	2,48
Caprate d'isoamyle	1,67	5,76
Laurate d'isoamyle	0,78	1,83
Caprymate de phényl-2-éthyle	Traces	1,20
Caprate de phényl-2-éthyle	0,25	1,55
Bilan	73,02	182,65

Tableau 2

Les esters légers des quatre premiers acides de la série aliphatiques communiquent des odeurs éthérées et des saveurs brûlantes. Ces premiers esters distillent surtout en tête de chauffe, on peut donc contrôler leur présence dans l'eau-de-vie. Le caproate et le caprylate d'éthyle présentent des odeurs d'ananas et le caprate d'éthyle l'odeur de la poire.

4. LA MICRODISTILLATION

4.1. But

La station viticole du BNIC procède à des microdistillations pour contrôler la qualité des eaux-de-vie. Des prélèvements sont distillés puis une analyse par chromatographie phase vapeur par exemple permet d'analyser cet échantillon. En règle général, les défauts ressortent davantage à l'issue de cette microdistillation.

Cela permet de comparer les échantillons aux tableaux de référence suivants :

Teneur (mg.L ⁻¹)	Défectueuse	Limite	Bonne
Éthanal + acétal (éthérée)	> 300	200-300	< 200
Acétate d'éthyle (piqué)	> 760	500-760	< 500
Butyrate d'éthyle (putride)	> 10	5-10	< 5
Butanol-1	> 7	3-7	< 3
Butanol-2	> 7	3-7	< 3
Hexanol Alcools supérieurs	> 27 > 4600	Caractère lourd et herbacé	
TDN (hydrocarbure)	> 3	2-3	< 2
Lactate d'éthyle	> 70	Fermentation malolactique terminée	
Alcool allylique	> 3	1,5-3	< 1,5
Isobutanol	> 25	Renforce le caractère éthanal, herbacé	

Tableau 3

4.2. Mode opératoire

Le vin est placé dans un erlenmeyer de cinq litres en présence d'une goutte d'antimousse (Rhodorsil), de quelques pierres ponce et 4 g de sulfate de cuivre. Le chauffage est assuré par une plaque électrique et la condensation des vapeurs assurée par un réfrigérant descendant à double paroi. On recueille 250 mL de distillat à 28 % vol. Ce distillat est ensuite placé dans un erlenmeyer en présence de 2 g de sulfate de cuivre. On chauffe moins pour cette distillation. 60 mL de distillat à 72 % vol. sont recueillis.

CONCLUSION

Voilà une présentation succincte des différents aspects de la distillation charentaise. Ensuite, l'eau-de-vie est placée dans des fûts en chêne et abandonnée pendant quelques années. Des échanges entre le tannin du bois et l'eau-de-vie vont progressivement brunir l'eau-de-vie. Différents qualificatifs sont utilisés pour classer le cognac en fonction du temps de vieillissement : VSOP, Napoléon, XO, Extra, Hors d'âge. Je me dois de terminer cet article en rappelant que l'abus d'alcool est dangereux pour la santé mais je conseille fortement de goûter le cognac en apéritif : vous prenez un cognac relativement jeune et vous y ajoutez un tonic comme du schweppes, du canada dry, ... Vous découvrirez un apéritif très en vogue qui aidera une région économiquement sinistrée.

REMERCIEMENTS

Je remercie le BNIC pour les précieuses données présentées dans cet article.