

UNIVERZITET U BEOGRADU

Tehnološko-metalurški fakultet

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata mr Danice V. Brzić

Odlukom Nastavno-naučnog veća 35/86 od 03.03.2016. godine, imenovani smo za članove komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata mr Danice V. Brzić, pod naslovom

" Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto"

("Application of nonlinear frequency response method for investigation of equilibrium and kinetics of gas-solid adsorption").

Posle predgleda dopstavljene disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa kandidatom, komisija je sačinila sledeći

REFERAT

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

10.07.2012. - Po podnetoj molbi kandidata mr Danice V. Brzić, na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o imenovanju članova komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: " Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto".

05.11.2012. - Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o prihvatanju pozitivnog izveštaja komisije o naučnoj zasnovanosti teme doktorske disertacije mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: " Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto".

19.11.2012. - Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka doneta je Odluka o davanju saglasnosti na predlog teme: "Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto", kandidata mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije.

28.01.2016. - Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o stavljanju van snage Odluke Nastavno-naučnog veća od 05.11.2012., kojom je odobrena tema doktorske disertacije mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: "Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto".

Na istoj sednici doneta je Odluka o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme: "Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto" ("Application of nonlinear frequency response method for investigation of equilibrium and kinetics of gas-solid adsorption") kandidata mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije, za izradu doktorske disertacije. Kandidatu je odobreno da doktorski rad piše na engleskom jeziku.

08.02.2016. - Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka doneta je Odluka o davanju saglasnosti na predlog teme: "Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto" ("Application of nonlinear frequency response method for investigation of equilibrium and kinetics of gas-solid adsorption"), kandidata mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije.

03.03.2016. - Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o imenovanju članova komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: "Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto" ("Application of nonlinear frequency response method for investigation of equilibrium and kinetics of gas-solid adsorption").

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Hemija i hemijska tehnologija, uža naučna oblast Hemijsko inženjerstvo, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Za mentora je izabrana dr Menka Petkovska, redovni profesor Univerziteta u Beogradu (Tehnološko-metalurški fakultet), koja je na osnovu objavljenih publikacija i iskustva kompetentna da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Danica V. Brzić rođena je 22.11.1973. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, upisala je 1992. godine i diplomirala na odseku za Hemijsko inženjerstvo 1999. godine sa ocenom 10 na diplomskom radu i prosečnom ocenom tokom studija 9,03. Postdiplomske studije upisala je 2000. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu na odseku za Hemijsko inženjerstvo. Položila je sve progamom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 10. Magistarsku tezu pod naslovom

”Parcijalna oksidacija etana u fluidizovanom sloju” uradila je pod rukovodstvom prof. dr Željka Grbavčića i odbranila je septembra 2004, čime je stekla zvanje magistra tehničkih nauka.

Od septembra 2000 godine zaposlena je Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, u zvanju asistent-pripravnik (2000-2004), asistent (2005-2013) i stručni saradnik (2013-). Tokom ovog perioda bila je ili je i dalje uključena u izvođenje nastave na sledećim predmetima: Mehaničke operacije i oprema, Tehnološke operacije, Fenomeni prenosa, Fenomeni prenosa u disperznim sistemima, Osnovi farmaceutskog inženjerstva, Opšta hemija, Mehaničke operacije, Mehaničke i toplotne operacije, Oprema za mehaničke operacije, Hemijsko inženjerska laboratorija. Danica V. Brzić je bila angažovana na sledećim naučno-istraživačkim projektima:

- “Fenomeni prenosa u višefaznim sistemima”, osnovna istraživanja, TMF-MNT RS 2000-2002
- “Fenomeni prenosa u višefaznim višekomponentnim sistemima”, osnovna istraživanja, TMF-MNT RS 2002-2005
- "Razvoj efikasnijih hemijsko-inženjerskih procesa zasnovan na istraživanjima fenomena prenosa i principima intenzifikacije procesa", TMF - MNT RS Projekat br. 172022, 2011- 2015

U periodu od jula 2003 do januara 2004 boravila je na Otto-von-Guericke Univrzitetu u Magdeburgu (Nemačka), gde je bila angažovana kao saradnik na projektu "Membrane Supported Reaction Engineering" finansiranom od strane DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft). U periodu od oktobra 2006 do aprila 2007 je, kao dobitnik stipendije Nemačke Službe za Akademsku Razmenu (DAAD), boravila na Tehničkom Univerzitetu u Drezdenu (Nemačka), gde se bavila eksperimentalnim ispitivanjem dinamike "trickle-bed" reaktora. U periodu od jula 2008 do oktobra 2009 bila je angažovana na zajedničkom projektu Tehnološko-metalurškog fakulteta i nemačke kompanije BASF SE: “Experimental investigation of mass transport limitations in adsorption, based on the Nonlinear Frequency Response method”.

Govori nemački i engleski jezik.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata mr Danice V. Brzić, dipl. inž tehnologije, pod nazivom: "**Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto**" ("**Application of nonlinear frequency response method for investigation of equilibrium and kinetics of gas-solid adsorption**"), napisana je na 130 strana, u okviru kojih se nalazi 57 slika, 24 tabele i 102 literaturna navoda. Doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja: 1. Introduction, 2. Gas adsorption on porous solids, 3. Nonlinear dynamic analysis in the frequency domain- application on

gas adsorption, 4. Study on the applicability of the NFR method for investigating gas adsorption, 5. Particle FRFs for nonisothermal macropore diffusion model, 6. Experimental part and 7. Conclusions. Pored toga, disertacija sadži Izvod (Abstract) na srpskom i engleskom jeziku, Literaturu (Literature), Sadržaj (Contents), Zahvalnicu (Acknowledgements) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobrenje. Po formi i sadržaju, napisana disertacija zadovoljava sve standarde Univerziteta u Beogradu za doktorsku disertaciju.

2.2 Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U poglavlju 1. (**Introduction**) izneti su podaci koji govore o stanju istraživanja u oblasti ravnoteže i kinetike procesa adsorpcije gas-čvrsto iz kojih se vidi nedostatak adekvatnih metoda za identifikaciju kinetičkog mehanizma procesa adsorpcije kao i metoda za istovremenu karakterizaciju ravnoteže i kinetike procesa adsorpcije, čime je objašnjena motivacija za razvoj i primenu nove Nelinearne Frekventne Metode (NFR). U drugom delu ovog poglavlja dati su ciljevi rada kao i metodologija za njihovo postizanje. Na kraju je dat kratak sadržaj rada po poglavljima.

U poglavlju 2. (**Gas adsorption on porous solids**) date su teorijske osnove adsorpcije gas-čvrsto, vrste adsorbenata sa akcentom na zeolitima kao i njihovoj primena. Sledi pregled postojećih metoda za eksperimentalno merenje adsorpcionih izoterma, toplote adsorpcije i kinetike adsorpcije. Linerana frekventna metoda, koja je u osnovi nelinearne frekventne metode primenjene u ovom radu, je detaljno opisana kao i njene dosadašnje primene u ispitivanju adsorpcije.

U poglavlju 3. (**Nonlinear dynamic analysis in the frequency domain-application on gas adsorption**) opisan je koncept frekventnih prenosnih funkcija višeg reda, kao jednog od matematičkih alata za analizu nelinearnog frekventnog odziva, koji predstavlja teorijsku osnovu nelinearne frekventne metode. Ovo poglavlje takođe sadži rezultate dosadašnjih teorijskih istraživanja vezanih za primenu koncepta frekventnih prenosnih funkcija višeg reda za karakterizaciju kinetike i ravnoteže u adsorpcionim sistemima gas-čvrsto.

U poglavlju 4. (**Study on the applicability of the NFR method for investigating gas adsorption**) predstavljeni su rezultati studije primenljivosti NFR metode, zasnovane na numeričkim simulacijama. Na osnovu simuliranih dinamičkih odziva šaržnog adsorbera, ustanovljena je procedura za određivanje optimalnih parametara za nelinearne frekventne eksperimente (mase adsorbensa, ulazne amplituda, opsega frekvencija i frekvencije uzorkovanja). Procedura za primenu NFR metode, koja postoji u literaturi, je testirana na osnovu simuliranih frekventnih odziva šaržnog adsorbera. Pokazano je da ona omogućava određivanje frekventnih prenosnih funkcija prvog i drugog reda kao i ravnotežnih i kinetičkih parametara adsorpcije gas-čvrsto sa zadovoljavajućom tačnošću.

U poglavlju 5. (**Particle FRFs for nonisothermal macropore diffusion model**) su izvedene teorijske frekventne prenosne funkcije prvog i drugog reda na nivou čestice za model neizotermne difuzije kroz makropore, za sfernu česticu adsorbenta, čime je dopunjena postojeća baza teorijskih frekventnih prenosnih funkcija. Analizom karakteristika izvedenih frekventnih prenosnih funkcija, ustanovljena je metodologija za

direktno određivanje sledećih parametara: prvog i drugog izvoda adsorpcione izoterme, koeficijenta difuzije, koeficijenta prelaza toplote i toplote adsorpcije.

U poglavlju 6. (**Experimental part**) opisan je novi eksperimentalni sistem, konstruisan i sagrađen u cilju validacije NFR metode. Sistem predstavlja šaržni adsorber čija zapremina može da se menja kao sinusna funkcija promenljive amplitude i frekvencije, a pritisak, temperatura gasa i temperatura adsorbensa se mere kao odzivi. Na primeru adsorpcionog sistema CO₂/čestice zeolita 5A, detaljno je prikazan postupak dobijanja frekventnih prenosnih funkcija prvog i drugog reda na nivou čestice (**F**-funkcije kojima se definiše uticaj pritiska gasa na adsorbovanu količinu i **H**-funkcije kojima se definiše uticaj pritiska gasa na temperaturu čestica adsorbensa). Rezultati su pokazali da je moguće eksperimentalno odrediti frekventnu prenosnu funkciju drugog reda zadovoljavajuće tačnosti. Na osnovu karakteristika **F**- i **H**- funkcija određeni su prvi i drugi izvod adsorpcione izoterme, koeficijent difuzije, koeficijent prelaza toplote i toplota adsorpcije, čime je u potpunosti potvrđena primenljivost NFR metode za karakterizaciju ravnoteže i kinetike adsorpcije gas-čvrsto.

U poglavlju 7. (**Conclusions**) jasno su izneti zaključci izvedeni na osnovu rezultata predstavljenih u poglavljima 4,5 i 6, koji su u saglasnosti sa postavljenim ciljevima rada. U ovom poglavlju dat je i kritički osvrt na prednosti i ograničenja primenjene metode kao i moguće pravce daljih istraživanja u ovoj oblasti.

Na kraju disertacije dat je spisak korišćene literature.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Adsorpcija zauzima veoma značajno mesto među tehnologijama korišćenim u industrijskim procesima razdvajanja i prečišćavanja gasova. Podaci iz literature govore da postoji trenutno nekoliko stotina hiljada industrijskih postrojenja za adsorpciju gasova u svetu, i to u različitim granama kao što su hemijska, pertohemijska, farmaceutska industrija, industrija zaštite životne sredine kao i elektronska industrija. Iako je adsorpcija poznata i dugo korišćena tehnologija, istraživanja u ovoj oblasti su nesmanjena, o čemu govori i podatak o rastućem broju patenata koji se tiču adsorpcije gasova. U pogledu projektovanja i optimizacije procesa adsorpcije još uvek postoji velika potreba za poznavanjem tačnih kinetičkih mehanizama kao i kinetičkih parametara u širokom opsegu uslova temperature, pritiska i sastava. Postojeće metode za karakterizaciju ravnoteže i kinetike imaju značajna ograničenja u pogledu pretpostavki, opsega uslova u kojima su primenljive i pouzdanosti.

Budući da je u okviru ove doktorske disertacije razvijana i primenjena nova metoda (NFR metoda) za karakterizaciju ravnoteže i kinetike procesa adsorpcije, koja za razliku od svih postojećih metoda uzima u obzir nelinearnost procesa adsorpcije i pruža mogućnost identifikovanja mehanizma i određivanja ravnotežnih i kinetičkih podataka iz istih eksperimentalnih podataka, ostvareni rezultati predstavljaju originalan doprinos i značajan naučni pomak u oblasti Hemijskog inženjerstva.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

Ova doktorska disertacija sadrži veliki broj literaturnih navoda relevantnih za predmet istraživanja. Dve najznačajnije grupe referenci se odnose na: 1) primenu linearne frekventne metode za ispitivanje kinetike adsorpcije i 2) teorijske rezultate u pogledu primene koncepta frekventnih funkcija višeg reda za ispitivanje dinamike nelinearnih procesa. Kandidat je koristio poznate klasične monografije iz predmetne oblasti ali i naučne radove objavljene u poslednjih nekoliko godina. Na osnovu citirane literature zaključuje se da kandidat poznaje aktuelno stanje istraživanja u oblasti, uspešno koristi rezultate predhodnih istraživanja i jasno locira svoje rezultate u odnosu na postojeće.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su započeta teorijskom studijom primenljivosti NFR metode (*poglavlje 4*). U tom cilju postavljen je matematički model šaržnog adsorbera, koji je predstavljen odgovarajućim kodovima u MATLAB-u. Primenom standardnih solvera za rešavanje diferencijalnih jednačina simulirana je dinamika procesa adsorpcije. Za izvođenje teorijskih frekventnih funkcija (*poglavlje 5*) korišćen je koncept frekventnih prenosnih funkcija viseg reda koji je matematički zasnovan na Volterra redovima i višedimenzionoj Furijeovoj transformaciji.

U eksperimentalnom delu meren je nelinearni frekventni odziv šaržnog adsorbera u kome se odvija adsorpcija CO₂ na komercijalnom zeolitu 5A i to: promena pritiska pomoću Baratron merača pritiska visoke tačnosti i male vremenske konstante, temperature adsorbensa pomoću infra-crvenog termometra i temperature gasa pomoću termoelementa prečnika 0.15 mm, pri sinusnoj promeni zapremine adsorbera. Za obradu eksperimentalnih rezultata i njihovo prevodjenje iz vremenskog u frekventni domen korišćena je Furijeove transformacija. Primenjene naučne metode su savremene i potpuno adekvatne za ispitivanje dinamike nelinearnog procesa adsorpcije.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Najvažniji rezultat ovog rada je razvoj i potvrda primenljivosti NFR metode za utvrđivanje tačnog kinetičkog mehanizma i parametara procesa adsorpcije čistih gasova. Ovi rezultati mogu biti primenjeni za projektovanje novih kao i za optimizaciju postojećih postrojenja za adsorpciju, za šta je poznavanje tačnog kinetičkog mehanizma od presudnog značaja. Takođe, rezultati ovog rada su značajni za potencijalnu primenu NFR metode za ispitivanje kinetike drugih nelinearnih procesa u hemijskom inženjerstvu.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat mr Danica V. Brzić, dipl. ing. tehnologije, je tokom izrade doktorske disertacije pokazala da poseduje potrebne kvalitete za naučno-istraživački rad, što podrazumeva analitičnost, sistematičnost i preciznost u radu. Kandidatkinja je pokazala veštinu uspešne analize rezultata kao i njihovog adekvatnog predstavljanja što potvrđuju objavljeni radovi i saopštenja na konferencijama.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Naučni doprinosi rezultata istraživanja ove doktorske disertacije su:

- Utvrđivanje procedure za izbor optimalnih parametara za nelinearna frekventna merenja u šaržnom sistemu.
- Proširenje postojeće baze teorijskih frekventnih funkcija drugog reda, izvođenjem istih za model neizotermne difuzije kroz makropore.
- Projektovanje, konstruisanje i korišćenje novog eksperimentalnog sistema za nelinearna frekventna merenja.
- Potvrda primenljivosti nove metode za ispitivanje kinetike i ravnoteže u adsorpcionim sistemima gas-čvrsto.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

S obzirom da ova doktorska disertacija sadrži teorijsku studiju primenljivosti NFR metode, projektovanje i konstruisanje novog eksperimentalnog sistema i eksperimentalnu verifikaciju nove metode, ona predstavlja sveobuhvatan naučno-istraživački rad. Budući da je razvijana i primenjena NFR metoda prva koja analizira kinetiku adsorpcije u nelinearnoj oblasti, rezultati ove disertacije nedvosmisleno pomeraju granicu postojećeg znanja u ovoj oblasti. U disertaciji su jasno definisana i ograničenja ispitivane metode, kao i uslovi koji moraju da budu ispunjeni za njenu uspešnu primenu.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Iz rezultata ove doktorske disertacije proizašli su sledeći naučni radovi i saopštenja:

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. **D. Brzić**, M. Petkovska, Some practical aspects of nonlinear frequency response method for investigation of adsorption equilibrium and kinetics, *Chem. Eng. Sci* 82 (2012), 62–72 (**IF (2012)= 2.386** , ISSN: 0009-2509)
2. **D. Brzić**, M. Petkovska, A study of applicability of nonlinear frequency response method for investigation of gas adsorption based on numerical experiments, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, (2013), 16341-16351 (**IF (2013)= 2.235** , ISSN: 0888-5885)
3. **D. Brzić**, M. Petkovska, Nonlinear frequency response analysis of nonisothermal adsorption controlled by macropore diffusion, *Chem. Eng. Sci* 118 (2014), 141–153 (**IF (2013)= 2.613** , ISSN: 0009-2509)

4. **D. Brzić**, M. Petkovska, Nonlinear frequency response measurements of gas adsorption equilibrium and kinetics: New apparatus and experimental verification, *Chem. Eng. Sci* 132 (2015), 9-21 (IF (2013)= 2.613 , ISSN: 0009-2509)

Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34)

1. **Danica Brzić**, Frank Poplow, and Menka Petkovska, Nonlinear Frequency Response Experiments for Investigation of Adsorption of Pure Gases, 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption, FOA-10, Awaji Hyogo, Japan, 23-28 Maj 2010.

2. **D. Brzić**, M. Petkovska, Some practical aspects of nonlinear frequency response method for investigation of adsorption equilibrium and kinetic, ECCE 8th European Congress of Chemical Engineering ECAB 1st European Congress of Applied Biotechnology, Berlin, Nemačka, 25-29 Septembar 2011.

3. **D. Brzić**, M. Petkovska, Corrections of higher order frequency response functions of adsorption systems based on blank experiments, FOA11 11th International Conference on Fundamentals of Adsorption, Baltimor, SAD, 19-24 May 2013

4. **D. Brzić**, M. Petkovska, Discrimination of surface diffusion and pore diffusion mechanisms by nonlinear frequency, European Congress of Chemical Engineering (ECCE) 10, Nica, Francuska, 27. Septembar - 1. Otobar, 2015.

Saopštenja na skupovima nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64)

1. **D. Brzić**, M. Petkovska, Numerical experiments for studying the applicability of nonlinear frequency response method for investigation of gas adsorption, XXII Congress of Chemists and Technologist of Macedonia, Ohrid, Makedonija, 5-9 September 2012.

2. **D. Brzić**, M. Petkovska, Application of nonlinear frequency response method for investigation of gas adsorption, Symposium Non-linear Dynamics with Multi and Interdisciplinary Applications (SNDMIA 2012), Beograd, Srbija, Oktobar 2012.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu svega napred iznetog, Komisija smatra da doktorska disertacija mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: "Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto" ("Application of nonlinear frequency response method for investigation of equilibrium and kinetics of gas-solid adsorption") predstavlja značajan originalni naučni doprinos u oblasti Hemije i hemijske tehnologije, što je potvrđeno objavljivanjem radova u relevantnim časopisima međunarodnog značaja.

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih rezultata, Komisija predlaže

Nastavno-naučnom veću TMF-a da se doktorska disertacija pod nazivom "Primena nelinearne frekventne metode na ispitivanje ravnoteže i kinetike adsorpcionih sistema gas-čvrsto" ("Application of nonlinear frequency response method for investigation of equilibrium and kinetics of gas-solid adsorption") kandidata mr Danice V. Brzić, dipl. inž. tehnologije, prihvati, izloži na uvid javnosti i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 04. 04. 2016.

ČLANOVI KOMISIJE

dr Menka Petkovska, redovni profesor Univerziteta u
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Nikola Nikačević, vanredni profesor Univerziteta u
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Radmila Garić- Grulović, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd